دستور الأدوية الدولي

The International Pharmacopoeia

الطبعة الثالثة

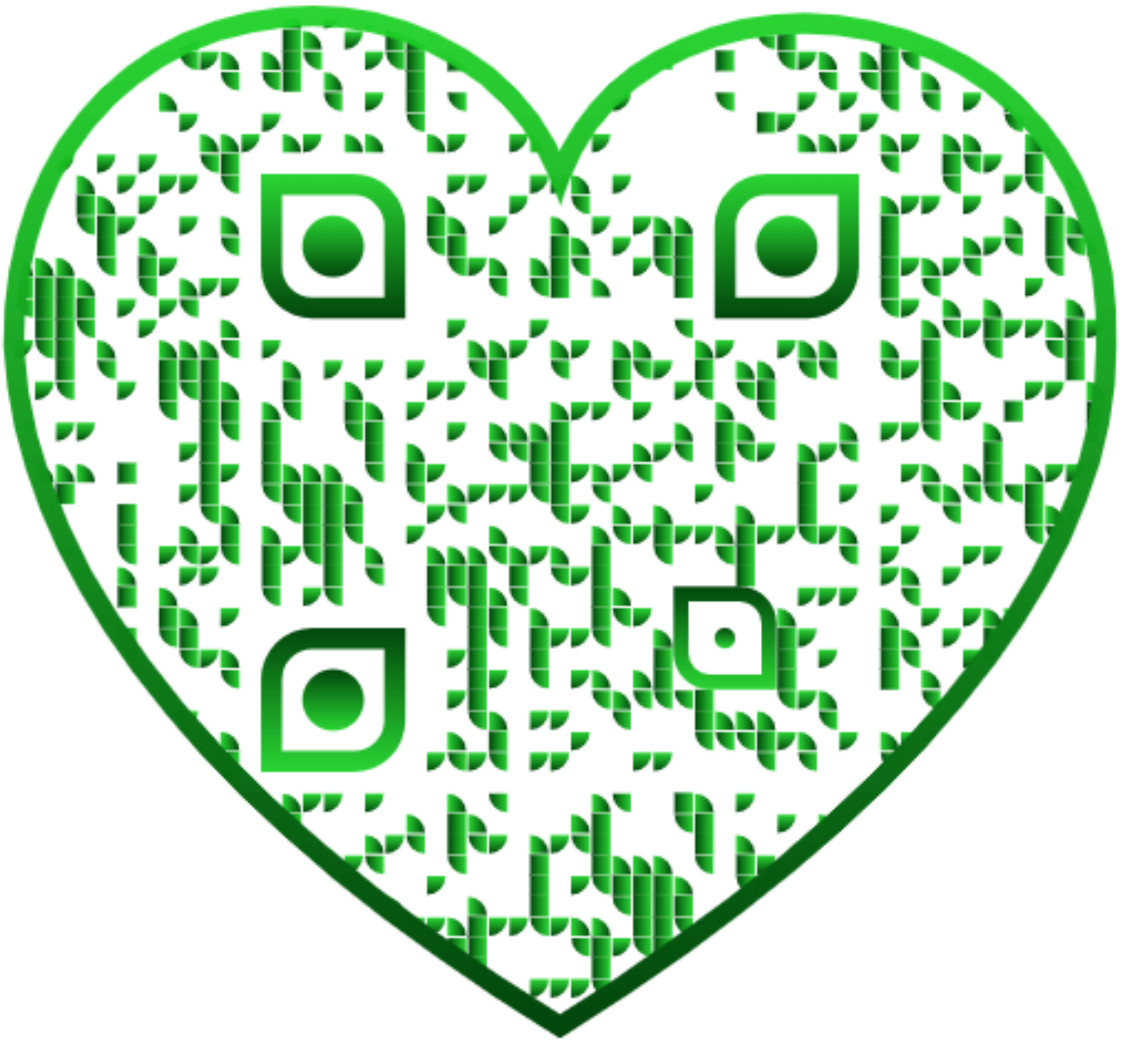
Third Edition

المجلد الأول **Volume 1**

طرق عامة للتحليل **General methods of analysis**

تمت الترجمة في المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق

منظمة الصحة العالمية 1979
World Health Organization 1979



تـصـديـر

يسر المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر أن يقدم لكم باكورة تعاونه العلمي مع المكتب الاقليمي لمنظمة الصحة العالمية لشرق المتوسط المتمثلة بإصدار النسخة المحوسبة من دستور الأدوية الدولي الطبعة الثالثة. ونلفت عناية القارئ الكريم إلى ما يلي:

- أُدخلت كامل التعديلات والتصحيحات المذكورة في:

1. النسخة الأجنبية من المجلد الثالث/الطبعة الثالثة/ تصحيحات وتعديلات المجلدين 1 و2 /الصفحة 372.

AMENDMENTS AND CORRIGENDA TO VOLUMES 1 AND 2

2. النسخة الأجنبية من المجلد الرابع /الطبعة الثالثة/ تصحيحات وتعديلات المجلدات 1 و2 و3/الصفحة 310.

AMENDMENTS AND CORRIGENDA TO VOLUMES 1,2 AND 3

3. النسخة الأجنبية من المجلد الخامس /الطبعة الثالثة/ تصحيحات وتعديلات المجلدات 1 و2 و3 و4/الصفحة 256.

AMENDMENTS AND CORRIGENDA TO VOLUMES 1,2,3 AND 4

في مكانها المطلوب؛ لذلك لا يوجد في الترجمة العربية ما يقابل تلك التصحيحات في المكان في الطبعة الأجنبية.

- اعتمدت صيغة المبني للمجهول في ترجمة الجمل، وقد رأى فريق الترجمة أنها أيسر استخداماً وأجمل لغة من صيغة الأمر.
- جرى الحفاظ في النص العربي على المختصرات التالية باللغة الأجنبية:

R كاشف، RS مادة مرجعية، TS محلول اختبار، VS محلول حجمي.

ونغتنم هذه الفرصة لشكر الأستاذ الدكتور حسين عبد الرزاق الجزائري المدير الاقليمي لمنظمة الصحة العالمية لشرق المتوسط والأستاذ الدكتور محمد هيثم الخياط كبير مستشاري المكتب الإقليمي لمنظمة الصحة العالمية لشرق المتوسط والدكتور قاسم سارة المستشار الإقليمي للإعلام الطبي والصحي وتقدير جهودهم المباركة في إنجاز هذا العمل؛ راجين أن يكون فاتحة تعاون مشترك لخدمة العمل الصحي في منطقتنا.

مدير المركز العربي
للتعريب والترجمة والتأليف والنشر
د. عادل نوفل.

تـمـهـيـد

نشرت منظمة الصحة العالمية دستور الأدوية الدولي *International Pharmacopoeia* تنفيذاً لقرار الجمعية العمومية لمنظمة الصحة العالية WHA1.10[1]. وقد نشرت الطبعة الأولى بشكل مجلدين، الأول في عام 1951 والثاني في عام 1955، وقد أُتبعا بإضافة تكميلية supplement في عام 1959؛ نشرت كلها باللغات الإنجليزية والفرنسية والإسبانية. ونشرت أيضاً الترجمة إلى اللغتين الألمانية واليابانية. ونشرت الطبعة الثانية في عام 1967، أُتبعت بإضافة تكميلية في عام 1971. وكلها قد صدرت باللغات الإنجليزية والفرنسية والروسية والإسبانية.

وقد راجعت لجنة الخبرة الخاصة مواصفات المستحضرات الصيدلانية التابعة لمنظمة الصحة العالمية، في تقريريها الخامس والعشرين والسادس والعشرين، تنظيم العمل فيما يتعلق بتنقيح دستور الأدوية الدولي وإنتاج ومراجعة مواصفات الجودة المنشورة من قِبل منظمة الصحة العالمية. وقد أوصت هذه اللجنة بإجراءات ملائمة وأرست أولويات من أجل تنفيذ قرارات الجمعية العمومية لمنظمة الصحة العالمية WHA20.34[2]، التي طلبت من المدير العام "استمرار العمل على مواصفات الرقابة التحليلية"، والقرارات WHA28.66[3]، التي طلبت من المدير العام "الاستمرار في تطوير الأنشطة المتعلقة بتأسيس وتنقيح المعايير الدولية والمتطلبات والدلائل الإرشادية للمواد المواد الاتقائية prophylactic والعلاجية therapeutic".

ووفقاً لهذه التوصيات، يجري العمل على إعداد الطبعة الثالثة لدستور الأدوية الدولي، الذي سوف ينشر في عدة مجلدات volumes. يحتوي المجلد 1 على وصف الطرق العامة للتحليل؛ سوف يتبع بالمجلدات التي تحتوي على الأفرودات monographs، أي، مواصفات الجودة للأدوية إفرادياً، وبشكل أولي لتلك الأدوية الأكثر استعمالاً في الرعاية الصحية العامة.

اعتمد انتقاء الطرق والإجراءات المشمولة في المجلد 1 من الطبعة الثالثة على فائدتها لغاية ضمان جودة المواد الصيدلانية. وقد أُجريت تعديلات عديدة على الطرق المأحوذة من الطبعات السابقة لجعلها تتواكب مع التقدم الحاصل في تطور الأدوات التحليلية الجديدة. وقد أُخذت بعين الاعتبار، مع ذلك، العقبات التقنية المتنوعة والعقبات الاقتصادية، وعند اختيار الإجراءات الموصى بها فقد كانت هناك حلول مثلى بحيث أنها، كما هو مأمول، تسمح

[1] كتيب حلول وقرارات منظمة الصحة العالمية، المجلد. 1، 1973، الصفحة 127.

[2] كتيب حلول وقرارات منظمة الصحة العالمية، المجلد. 1، 1973، الصفحة 132.

[3] كتيب حلول وقرارات منظمة الصحة العالمية، المجلد. II، الطبعة الثالثة، 1979، الصفحة 52.

باستخدامها من قِبل مختبرات رقابة الجودة الموجودة في البلدان النامية.

تم تنفيذ تنقيح الطرق العامة للتحليل المشمولة في المجلد 1 من الطبعة الثالثة بمساعدة عدد من أعضاء رعيل النصح والخبرة التابع لمنظمة الصحة العالمية WHO Expert Advisory Panel المتخصص بدستور الأدوية الدولي والمستحضرات الصدلانية، واختصاصيين آخرين. أُجريت عملية التنقيح عبر سلسلة من الاجتماعات خلال الفترة ما بين 1974-1977 ومن خلال المراسلة. وفي تموز/يوليو/1978 أُرسلت نصوص مسودة المجلد 1 من الطبعة الثالثة لدستور الأدوية الدولي من أجل إعطاء التوضيحات والتعليقات النهائية إلى كل الدول الأعضاء في منظمة الصحة العالمية، وإلى كل أعضاء رعيل النصح والخبرة التابع لمنظمة الصحة العالمية المتخصص بدستور الأدوية الدولي والمستحضرات الصيدلانية وإلى الاختصاصيين الآخرين.

وقد أسهم الاختصاصيون التالية أسمائهم سواء بأشخاصهم أو بالمراسلة في النقاشات المذكورة أعلاه، وعلقوا على المسودة النهائية: الأستاذ ي.أ. بابايان، وزارة الصحة، موسكو، روسيا؛ الدكتور د. بانيز، دستور الأدوية الأمريكي، روكفيل، الولايات المتحدة الأمريكية؛ الدكتور ي. باير، المعهد الوطنـي للصيدلة، بودابست، هنغاريا؛ الدكتور ت.بيكان، معهد مراقبة الأدوية، زغرب، يوغسلافيا؛ السيد ج.ي.بينكا، المختبر الكيميائي الحكومي، أكرا، غينيا؛ الأستاذ و.هـ. المركز الطبـي بجامعة دوك، دورهام، الولايات المتحدة الأمريكية؛ السيد ج.ر. بوريانيك، معهد الدولة لمراقبة الأدوية، براغ، تشكيوسلوفاكيا؛ الدكتور ت. كانباك، لجنة دستور الأدوية السويدي، ستوكهولم، السويد؛ الدكتور ج.س. كارلتون، مركز المواد الكيميائية المشعة، اميرشام، انجلترا؛ الأستاذ ي. كوهن، لجنة الطاقة الذرية، ساكلاي، جيف سور ايفيت، فرنسا؛ الدكتور د. كوك، مختبرات البحوث الدوائية، أوتاوا، أونتاريو، كندا؛ الدكتور ن. ديدنغ، مركز المواد الكيميائية المرجعية المتعاون مع منظمة الصحة العالمية، سولنا، السويد؛ الدكتور ل.ف.دودسون، مختبر المعايير البيولوجية الوطني، قسم الصحة، كانبيرا، استراليا؛ الدكتور ك.فلوري، معهد سكويب للبحوث الطبية، نيوبرنسويك، الولايات المتحدة الأمريكية؛ السيدة م.أ. غراث، المركز الوطنـي لتحليل المضادات الحيوية، إدارة الغذاء والدواء، واشنطن، الولايات المتحدة الأمريكية؛ الدكتور أ.ر. جينارو، كلية فيلادلفيا للصيدلة والعلوم، فيلادلفيا، الولايات المتحدة الأمريكية؛ الدكتور ت. جورج، مركز بحوث سيبا – جيجي، جوريغاون، بومباي، الهند؛ السيد و. هيويت، شيلينهام، انجلترا؛ السيد كانغ هو، معهد بيكنغ لمراقبة المنتجات الصيدلانية والبيولوجية، بيكنغ، جمهورية الصين الشعبية؛ الدكتور ت. إينو، المعهد الوطنـي للعلوم التصحيحية، طوكيو، اليابان؛ الآنسة س. جوهانسون، مركز المواد الكيميائية المرجعية المتعاون مع منظمة الصحة العالمية، سولنا، السويد؛ السيد س.أ.جونسون، لجنة دستور الأدوية البريطاني، لندن، إنجلترا؛ السيد هـ.ج. كريستنسين، مجلس دستور الأدوية الدانماركي، برونشوج، الدانمارك؛ الدكتور كريستنسين، الصيدلة النظيرية، برونشوج، الدانمارك، الدكتور سي.أس. كومكوميان، مكتب الدواء، إدارة الغذاء والدواء، روكفيل، الولايات المتحدة الأمريكية؛ الدكتور ي. لانغ، سيبا –

جيجي، بازل، سويسرا؛ الأستاذ ج. لازلوفسكي، المعهد الوطنـي للصيدلة، بودابست، هنغاريا؛ الدكتور ت. لايلوف، المركز الوطنـي لتحليل الأدوية، إدارة الغذاء والدواء، سانت لويس، الولايات المتحدة الأمريكية؛ الدكتور ج. ولايتباون، المعهد الوطنـي للمعايير البيولوجية والمراقبة، لندن، انجلترا؛ الدكتور أ.ج. ليستون، مديرية الأدوية، أوتاوا، أونتاريو، كندا؛ السيد و.ج. مادير، تعاونية ألزا، بالو ألتو، الولايات المتحدة الأمريكية؛ الأستاذ م.د. ماسكوفيسكي، لجنة دستور الأدوية الروسي، الاتحاد السوفيتي، روسيا؛ الدكتور ي. نيمينن، لاكيلابوراتوريو، هلسنكي، فنلندا؛ الدكتور أ.ن. أبوجماكوفا، لجنة دستور الأدوية الروسي، موسكو، الاتحاد السوفيتي؛ السيد أوهرنر، مركز المواد الكيميائية المرجعية المتعاون مع منظمة الصحة العالمية، سولنا، السويد؛ الدكتور ت. أولاوي اوكي، المختبر الفيدرالي لمراقبة الأودية، يابا، ولاية لاغوس، نيجيريا؛ الأستاذ X. بيرليا، معهد الصيدلة، زوريخ، سويسرا؛ الدكتور م. بسيز، روسل أوكلاف، رومينفيل، فرنسا؛ الأستاذ جز معهد ريختر لألمانيا الديمقراطية، برلين، ألمانيا الديمقراطية؛ الدكتور ج. شوارتزمان، مكتب الأدوية، إدارة الغذاء والدواء، واشنطن، الولايات المتحدة الأمريكية؛ الأستاذ س. د. سوكولوف، معهد البحوث الصدلانية الكيميائية الاتحادي، موسكو، الاتحاد السوفيتي؛ الدكتور ي. سوزوكي، المعهد الوطنـي للعلوم التصحيحية، طوكيو، اليابان؛ السيد تين سنغ–تشو، معهد بيكنغ لمراقبة المنتجات الصيدلانية والبيولوجية، بيكنغ، جمهورية الصين الشعبية؛ السيد توكو – شية، معهد بيكنغ لمراقبة المنتجات الصيدلانية والبيولوجيا، بيكنغ، جمهورية الصين الشعبية؛ الدكتور م.م. توكيركان، مدرسة الصيدلة، جامعة تانبل، فيلادفيا، الولايات المتحدة الأمريكية؛ الأستاذ هـ. فاندرهيغ، معهد ريغا الصيدلاني، لوفان، بلجيكا؛ الدكتور فاسيليف، معهد الدولة لمراقبة الأدوية والبحث الصيدلاني، بوخارست، رومانيا؛ الدكتور أ. فيغ، لجنة دستور الأدوية الهنغاري، بودابست، هنغاريا؛ السيد و.ج. ويلش، قسم الطب الإشعاعي، أوتاوا، أونتاريو، كندا؛ الدكتور ب.أ. ويلس، شركة آلن هانبريس المحدودة، وور، انجلترا؛ الدكتور و.و. رايت، مكتبة الأدوية، إدارة الغذاء والدواء، واشنطن، الولايات المتحدة الأمريكية.

أكثر من ذلك، فقد استحصل على التعليقات والتوضيحات من وكالة هيئة الطاقة الذرية، لجنة دستور الأدوية النمساوية، مجلس دستور الأدوية الدانماركي، لجنة دستور الأدوية الفرنسي، لجنة دستور الأدوية لألمانيا الاتحادية، لجنة دستور الأدوية الهنغاري، ودستور الأدوية الأمريكي؛ من وزارات الصحة البلغارية والرومانية والسويدي، وأيضاً من مختبر المعايير البيولوجية الوطني، كانبيرا، استراليا، مختبرات البحوث الدوائية، أوتاوا، أونتاريو، كندا وقسم البحوث العلمية والصناعية، ويلينغتون، نيوزيلاندا. إضافة إلى ذلك، قدمت بعض الجمعيات المهنية تعليقات واقتراحات.

تنتهز منظمة الصحة العالمية هذه المناسبة لتعبر عن شكرها لكل الأشخاص والمعاهد الذين شاركوا في إعداد هذا المجلد.

لقد خدم السيد س. أ. جونسون كرئيس للاجتماعات المذكورة أعلاه للجنة الخبرة الخاصة بمواصفات

المستحضرات الصيدلانية لمنظمة الصحة العالمية.وقد قام بوظيفة سكرتير اللجنة السيد و.والين، رئيس المكتب الصيدلاني، من منظمة الصحة العالمية، والسيد و.وينيافسكي، كبير موظفي المكتب الصيدلاني، وقد ساعدته الآنسة م. شميد، المساعدة التقنية.

يحتوي المجلد 1 من الطبعة الثالثة لدستور الأدوية الدولي على وصف لـ 42 طريقة عامة للتحليل. وقد أُعطي وصف تمهيدي لمعظم الطرق الفيزيائية والفيزيوكيميائية متبوعاً بإجراءات موصى بها. وقد كان القصد من هذا الوصف العام تسهيل استخدام هذه الطرق لأجل غاية ضمان جودة الدواء، حتـى خارج مجال المواصفات المنشورة في دستور الأدوية الدولي.

ووفقاً لقرار الجمعية العمومية لمنظمة الصحة العالمية WHA30-39[4] فإن وحدات units القياس المستعملة في الطبعة الثالثة لدستور الأدوية الدولي قد اعتمدت على النظام العالمي للوحدات International System of Units (SI) (انظر الصفحة 3).

سوف توسع الملاحظات العامة التـي تتصدر المجلد 1 من الطبعة الثالثة المتعلقة بالمصطلحات الرئيسية والشروط القابلة للتطبيق بالتوافق مع الطرق العامة للتحليل في المجلدات اللاحقة.

ووفقاً لقرار الجمعية العمومية لمنظمة الصحة العالمية WHA3.10 المذكور آنفاً. فإن دستور الأدوية الدولي يكون تجميعة من الطرق والمواصفات الموصى بها والتـي لا يقصد منها أن تشكل حالة قانونية بذاتها لأي بلد، ما لم تدخل بشكل حصري لهذه الغاية حسب تشريع مناسب، ولكنها مقدمة هنا لكي تخدم كمراجع يمكن أن تؤسس اعتماداً عليها وبشكل مشابه المتطلبات الوطنية في أي بلد. ويمكن لأي بلد من البلدان الأعضاء في منظمة الصحة العالمية تضمين كل أو جزء من هذه المعلومات في متطلباتها الوطنية.

سوف يتم النظر في كل التعليقات والاقتراحات المتعلقة بمحتويات دستور الأدوية الدولي، والتعديلات المقترحة ذات العلاقة، لاشتمالها في المجلدات اللاحقة لدستور الأدوية الدولي.

[4] كتيب حلول وقرارات منظمة الصحة العالمية، المجلد. II، الطبعة الثالثة، 1979، الصفحة 99.

المحتويات

الصفحة

تصدير 3
تمهيد 5
ملاحظات عامة 13
وحدات القياس 15

الطرق الفيزيائية

قياس الكتلة 21
تعيين درجة حرارة الانصهار ومجال الانصهار ونقطة الانجماد ونقطة الغليان ومجال الغليان 23
تعيين الكثافة الكُتلية والكثافة النسبية 31
تعيين التدوير البصري والتدوير النوعي 32
تعيين منسب الانكسار 35
قياس الطيف الضوئي في منطقتـيّ الأشعة المرئية وفوق البنفسجية 36
قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة تحت الحمراء 43
قياس طيف الامتصاص الذري 47
قياس الطيف الضوئي التألِقي 49
قياس العكر وقياس الكدر 52
لون السوائل 53
الأدوية المُشعة 54
نعومة المساحيق والمناخل 77

الطرق الفيزيائية الكيميائية

الاستشراب 83
تعيين الباهاء 105

الرحلان الكهربـي 108
تحليل ذوبانية الطور 112

الطرق الكيميائية

اختبارات الاستعراف العامة 119
الاختبار الحدي لأجل الكلوريدات 124
الاختبار الحدي لأجل السلفات 125
الاختبار الحدي لأجل المعادن (الفلزات) الثقيلة 125
الاختبار الحدي لأجل الحديد 129
الاختبار الحدي لأجل الزرنيخ 130
الرماد المُسلفت 132
طريقة حوجلة الأكسجين 132
المعايرات بمقياس المعقدات 135
المعايرة في الوسط اللامائي 139
معايرة النتريت 143
تعيين الماء بطريقة كارل فيشر 144
تعيين الميثوكسيل 145
تعيين النتروجين 147
تعيين قيمة اليود 148
تعيين البيروكسيدات في الزيوت الثابتة 148
تعيين قيمة التصبن 149
تعيين المادة غير القابلة للتصبن 149
تعيين قيمة الحمض 150

الطرق البيولوجية

المقايسة البيولوجية للمضادات الحيوية 155
اختبار العقامة للمضادات الحيوية 162
السمية المُفرطة 165

الاختبار لأجل مولدات الحُمى 165
الاختبار لأجل المواد المُشابهة للهيستامين (المواد خافضة التوتر الوعائي) 167

طرق علم العقافير

تعيين الرماد والرماد غير الذواب في الحمض 173

متنوعات

المواد المرجعية الكيميائية الدولية 177
الأسماء، الرموز، الكُتل الذرية النسبية لبعض العناصر 178
قائمة الكواشف، محاليل الاختبار، والمحاليل الحجمية..... 179

ملاحظات عامة GENERAL NOTICES

الكميات ودقتها Quantities and their precision

يجب قياس كميات المواد والكواشف المعدة للاستخدام في الاختبارات والمُقايسات والإجراءات بدقة كافية، ويستدّل على الدقة المطلوبة بعدد الأرقام العشرية decimals المعطاة في النص. على سبيل المثال، 20 تدل على قيمة لا تقل عن 19.5 ولا تزيد عن 20.5؛ 2.0 تدل على قيمة لا تقل عن 1.95 ولا تزيد عن 2.05؛ 0.20 تدل على قيمة لا تقل عن 0.195 ولا تزيد عن 0.0205.

قياسات الحرارة ودقتها Temperature measurements and their precision

يستدل على الدقة المطلوبة لقياسات درجة الحرارة بطريقة مشابهة كالتـي أُعطيت لأجل الكميات ودقتها.

حساب النتائج Calculation of results

يجب حساب نتائج المُقايسات حتـى مكان رقم عشري decimal واحد أكثر مما أُشير إليه في المتطلب ثم يدور إلى الأعلى أو إلى الأدنـى على النحو التالي:إذا كان الرقم الأخير محسوباً من 5 إلى 9، يزاد الرقم الذي يسبقه بـ 1؛ إذا كان الرقم الأخير 4 أو أقل، يترك الرقم الذي يسبقه دون تبديل. تجرى الحسابات الأخرى، مثلاً، في تقييس حجوم المحاليل، بطريقة مشابهة.

المحاليل Solution

تحضر كل المحاليل المبينة في الاختبارات بالماء أو الماء مزال التمعدّن، ما لم يشار إلى غير ذلك.

الذوبانية Solubility

تدل العبارات حول ذوبانية مادة ما إلى الذوبانية التقريبية بدرجة حرارة 20م°، مالم يشار إلى غير ذلك. يجب أن يفهم التعبير "جزء Part" باعتباره يصف عدد ميلي لترات (مل) المذيب، ممثلاً بالرقم المُبين للأجزاء، التـي يكون فيها 1 غرام (غ) من الجسم الصلب ذواباً.

المصطلح الوصفي	*عدد ميلي لترات المذيب المطلوب لأجل 1غ من الجسم الصلب*
ذواب جداً Very soluble	أقل من 1
حر الذواب Freely soluble	من 1 إلى 10
ذوّاب Soluble	من 10 إلى 30
قليل الذوبان Sparingly soluble	من 30 إلى 100
شحيح الذوبان Slightly soluble	من 100 إلى 1000
شحيح الذوبان جداً Very slightly soluble	من 1000 إلى 10000
غير ذواب عملياً Practically insoluble	أكثر من 10000

تستخدم المصطلحات الوصفية أحياناً لتدل على ذوبانية مادة ما. يبين الجدول السابق معنـى مثل هذه المصطلحات.

الفَقْد بالتجفيف Loss on drying

عند تعيين الفَقْد بالتجفيف، يجفف 1.0غ تحت الشروط المُشار إليها، ما لم يحدد مقدار آخر من المادة.

الوزن الثابت Constant weight

التعبير "يجفف حتـى الوزن الثابت" يعنـي أن عملية التجفيف يجب أن تستمر حتـى لا تختلف نتيجتا عمليتـي وزن متتاليتين عن بعضهما بأكثر من 0.5 ميلي غرام (ملغ) لكل 1 غرام من المادة المأخوذة لأجل التعيين، تتم عملية الوزن الثانية بعد ساعة إضافية من التجفيف في الشروط الموصوفة. ويكون للتعبير "يشعل (يلهب) ignite حتـى الوزن الثابت" معنـى مشابه، والوزن الثانـي يتبع تشعيل (تلهيب) لاحق.

الحاويات Containers

يجب أن لا تتآثر الحاويات ولا أغطيتها فيزيائياً أو كيميائياً مع المادة التـي تحتوي عليها بشكل يعدّل نقاوتها وقوتها. تصف المصطلحات التالية المتطلبات لأجل نفوذية permeability الحاويات:

حاويات مغلقة جيداً Well-closed container: يجب أن تحمي المحتويات من المادة الخارجية أو من فَقْد المادة تحت شروط طبيعية أو مألوفة للإيداء handling أو الشحن أو التخزين.

حاوية مغلقة بإحكام Tightly closed container: يجب أن تحمي المحتويات من المادة الخارجية أو من فَقْد المادة أو من التزهر efflorescence أو من المَيوعية deliquescence أو من التبخّر تحت شروط طبيعية أو مألوفة للإيداء أو الشحن أو التخزين، وأن تكون قابلة لإعادة الإغلاق بإحكام.

الحماية من الضوء Protection from light

يجب حفظ المادة التـي يتوجب حفظها محمية من الضوء في حاوية مقاومة للضوء تقي المحتويات من تأثيرات الضوء، إما بسبب الخواص المتأصلة للمادة التـي تتكون منها الحاوية، أو بسبب التلبيس (الطلاء) الذي أُجري على الحاوية. وكخيار بديل، يمكن وضع الحاوية داخل غطاء مقاوم للضوء (معتم، ظَليل) ملائم.

براءات الاختراع والعلامات التجارية Patents and trademarks

إن اشتمال دستور الأدوية الدولي لأي منتج يخضع لبراءة اختراع حقيقية أو محتملة أو لحقوق مماثلة، أو اشتمال أي اسم يعدّ علامة تجارية في أي جزء من العالم، لا ينطوي ويجب أن لا ينطوي ذلك على تضمين أو نقل لرخصة، أو سلطة أو إجازة أو ممارسة أي حق أو امتياز محمي بمثل براءة الاختراع هذه أو العلامة التجارية، بما في ذلك إجازة

التصنيع، دون الحصول على الترخيص أو السلطة أو الإجازة من الشخص أو الأشخاص المُخولين بمثل هذه الحقوق أو الامتيازات.

استخدام الأسماء التجارية Use of trade names

لا تلمح الإشارة إلى أي اسم تجاري معين في وصف بعض المواد المستعملة في المقايسات والاختبارات إلى أن مواد أخرى مكافئة غير ملائمة للاستعمال.

الكواشف ومحاليل الاختبار والمحاليل الحجمية Reagents, test solutions and volumetric solutions

تدل الأحرف R وIR وTS وVS التـي تتبع أسماء الكواشف ومحاليل الاختبار والمحاليل الحجمية إلى أنها موصوفة في القائمة التـي تبدأ في الصفحة 167.

وحدات القياس UNITS OF MEASUREMENT

الأسماء والرموز لأجل وحدات القياس المستخدمة في دستور الأدوية الدولي هي تلك التـي للنظام الدولي للوحدات (SI) (International system of Units) *Système international d' Unités*، وهو نظام عملي للوحدات والذي تم تطويره من خلال مساعي المؤتمر العام للأوزان والمقاييس (CGPM) ومنظمات دولية أخرى. وقد تبنـى المؤتمر العام الحادي عشر (1960) المختصر الدولي SI لهذا النظام من الوحدات[5].

إن وحدات النظام الدولي للوحدات (SI) المستخدمة في الطبقة الثالثة لدستور الأدوية الدولي، وكذلك مضاعفاتها multiples وقواسمها الصحيحة submultiples، هي مماثلة في العديد من الحالات للوحدات المستخدمة للوحدات الخاصة بالقياس في الطبعة الثانية. في حالات أخرى، ومع ذلك، أدخل النظام الدولي للوحدات وحدات معرفة مختلفة؛ وهذا ملاحظ بشكل خاص لأجل الوحدات المشتقة. في مثل هذه الحالات، ولتعزيز فهم أفضل للإجراءات والحدود المتعلقة بمتطلبات الجودة، تعطي الطبعة الثالثة من دستور الأدوية الدولي، إضافة للوحدات في نظام الوحدات الدولية، الوحدات المستخدمة سابقاً في الطبعة الثانية، جنباً إلى جنب تحويل مناسب للقيم العددية.

تستخدم السوابق التضاعفية التالية، التـي تدل على المضاعفات العشرية decimal multiples والقواسم الصحيحة submultiples لوحدات النظام الدولي للوحدات (SI)، في دستور الأدوية الدولي:

---

[5] توجد محتويات المعلومات الكاملة حول وحدات SI *في دليل التوصيات الدولية حول الأسماء والرموز لأجل تقدير الكميات وحـول وحـدات القياس A guide to international recommendations on names and symbols for quantities and on units of measurement* من قبل D. A.Lowe، جينف، منظمة الصحة العالمية، 1975؛ ثمة تفسير مختصر متوافر في النظام الدولي للوحدات لأجل المهـن الصـحية *The SI for health professions*، جينف، منظمة الصحة العالمية، 1977.

giga جيغا	(G)	10^9
mega ميغا	(M)	10^6
killo كيلو	(k)	10^3
centi سنتـي	(c)	10^{-2}
milli ميلي	(m)	10^{-3}
micro مِكرو	(μ)	10^{-6}
nano نانو	(n)	10^{-9}
pico بيكو	(p)	10^{-12}

يتوضح استخدام هذه السوابق بالوحدات التالية، المضاعفات والقواسم الصحيحة، التـي استخدمت في الطبعة الثالثة لدستور الأدوية الدولي:

وحدات الكتلة Units of mass	*وحدات الطول Units of length*
Kilogram (kg) (كلغ)	meter (m) متر (م)
gram (g) غرام (غ)	centimetre (cm) سنتـي متر (سم)
milligram (mg) ميلي غرام (ملغ)	millimeter (mm) ميلي متر (ملم)
microgram (μg) مكرو غرام (مكغ)	micrometer (μm) مكرومتر (مكم)
nanogram (ng) نانو غرام (نغ)	nonometer (nm) نانومتر (نم)

وحدات الزمن Units of time	*وحدات الحجم (السعة) Units of volume (capacity)*	
year (a) سنة	Litre (l) = 1000 cm^3	لتر (ل) = 1000سم^3
day (d) يوم	millilitre (ml) = 1cm^3	ميلي لتر (مل) = 1سم^3
hour (h) ساعة	microlitre (μl)=0.001cm^3	مكرولتر (مكل)=0.001 سم^3
minute (min) دقيقة		
Second (s) ثانية		
millisecond (ms) ميلي ثانية		
microsecond (μs)		

وحدات الضغط Units of pressure	*وحدات درجة الحرارة Units of temperature*
kilogram (kPa) كيلو باسكال	kelvin (k) كلفين
pascal (Pa) باسكال	degree Celsius (°C) درجة مئوية (م°)

استخدمت وحدات من غير وحدات النظام الدولي للوحدات Non-SI أيضاً في بعض الحالات الخاصة:

قوة باوند لكل انش (بوصة) مربع (lbf/in^2 أو، بشكل خاطئ، psi) ≈ 0.69kPa

ميلي متر زئبق (mm Hg، ملم زئبق) ≈ 133Pa

وحدات التيار الكهربائي *Units of electric current*

أمبير amper (A)

ميلي أمبير milliamper (mA)

نانو أمبير nanoampere (nA)

وحدات الجهد الكهربائي *Units of electric potential*

فولت volt (v)

ميلي فولت millivolt (mv)

وحدات المقاومة *Units of resistance*

أوم ohm (Ω)

وحدات الإشعاعية[6] *Units of radioactivity*

جيغابيكريل Gigabecquerel (GBq) = 27.03mCi

ميغا بيكريل megabequerel (MBq) = 27.03μCi

بيكيريل becquerel (Bq) = 27.03pCi

كوري Curie (Ci) = 37GBq

ميلي كوري millicurie (mCi) = 37MBq

microcurie (μCi) = 37KBq

[6] أعطي تعريف وحدات الإشعاعية تحت عنوان "الأدوية المشعة Radiopharmaceuticals" (انظر الصفحات 42-45).

PHYSICAL METHODS الطرق الفيزيائية

قياس الكتلة MEASUREMENT OF MASS

تتطلب الاختبارات التـي تكْتِنف قياس الكتلة استخدام موازين balances ذات سعة capacity وحساسية sensitivity تتوافقان مع درجة المضبوطية accuracy المقصودة.

يتطلب الأمر عند وزن كميات من رتبة 50 ملغ أو أكثر والمفترض أن تكون "موزونة بمضبوطية accurately weighed"، استخدم ميزان تحليلي ذي سعة 100-200 غ وبحساسية 0.1 ملغ. وكذلك يتطلب الأمر عند وزن كميات أقل من 50 ملغ والمفترض أن "توزن بمضبوطية"، استخدام ميزان تحليلي ذي سعة 20 غ وبحساسية 0.001 ملغ، يسمى عادة ميزان مِكْروي microbalance تحليلي.

تستخدم موازين ذات حساسية منخفضة لأجل اختبارات أخرى يكْتنف فيها قياس للكتلة.

الجهاز Apparatus

يجب أن تمتلك الموازين التحليلية سعة وحساسية كافيتين. يمكن أن تكون إما من نمط متساوي الذراعين، يتطلب استخدام مجموعة من الأوزان المُعيرة، أو أي نمط مناسب آخر (مثلاً، موازين مِكْروية تحليلية تستخدم القياس المغناطيسي magnetic) شرط أن يفحص أداؤها دورياً بوساطة مجموعة مرجعية من الأوزان المُعيرة.

يجب أن يهيأ الميزان التحليلي لأجل تحميل سعته الكاملة دون حصول أي إجهاد مفرط ويجب أن لا تعدل حساسيته نتيجة الوزن المتكرر لحمولة كاملة السعة. ومن المفضل أن يجهز بجهيزة تخميد damping device (على سبيل المثال، مخمد مغناطيسي أو هوائي) الذي يسبب عودة عاتق الميزان beam بسرعة إلى طور الراحة (ميزان لادوري aperiodic balance).

يجب أن يهيأ الميزان التحليلي للوضع اليدوي manual placement لجميع الأوزان أو، بشكل مفضل، أن يجهز بجهيزة تحميل الوزن weight –loading لكل أو لجزء من مجال الميزان. وفي الحالة الأخيرة يجب أن يجهز بمسجلات تحميل تدل بوضوح على الحِمل المطبق. إضافة لذلك، يمكن أن يجهز الميزان التحليلي بنظام عرض قوس ميزان بصري optical scale projection system يشمل عادة جزء من مجال الميزان (مثلاً، حيث يعطي أي انزياح للقوس المعروض نسبة إلى الخط المعطى datum line قراءة للوزن)، أو أي جهيزة من نمط آخر.

إن نمط الميزان التحليلي الذي له حساسية ثابتة تتجاوز كامل مجال السعة هو ميزان الحِمل الثابت ذي الكفة الواحدة single-pan. ولهذا الميزان سلسلة من الأوزان معلقة على عاتق الميزان المقابل للثقل الموزون counterpoised beam؛ في عملية الوزن، ترفع هذه الأوزان من عاتق الميزان بواسطة جهيزة ميكانيكية تشغل يدوياً حتـى الحصول على التوازن.

يجب أن يشيد الميزان التحليلي في مأوى خاص مجهز بفتحات مناسبة تسمح بوضع المادة الموزونة. ويجب أن تهيأ

الفتحات بطريقة تمنع حدوث تيارات الهواء. ويمكن وضع مجففات داخل المأوى (مثلاً، هلامة السيليكا، كلوريد الكالسيوم اللامائي) للحفاظ على مناخ جوي جاف نسبياً.

يجب حفظ مجموعة الأوزان المُعيرة المستعملة مع الميزان الذي يتطلب أن توضع فيه الأوزان يدوياً عند إجراء عملية الوزن وكذلك مجموعة الأوزان المستعملة لفحص حساسية الموازين من نمط آخر في صندوق مصنوع من مادة مناسبة يغلق جيداً.

موضعة الميزان Placement of balance

يجب وضع الميزان التحليلي فوق قاعدة ثابتة تكون مقاومة للاهتزازات الميكانيكية كلما كان ذلك ممكناً، ومن المفضل على طاولة مقاومة للاهتزاز ذات تصميم خاص. وكخيار بديل، يمكن أن يوضع على بلاطة متوضعة على ركائز إما أن تكون غائرة داخل الأرض أو مرتبطة بعناصر التشييد في البناء؛ أو أن يوضع فوق طاولة متينة أو رف محمي بكوابح للصدمات، مثل حشوات الفلين أو صفيحة من المطاط.

يجب حماية الميزان أيضاً من الرطوبة والدخائن الحمضية، ويفضل أن يوضع في حجرة منفصلة في المختبر. يجب أن لا يكون بجوار نافذة أو مشع حراري، في أشعة الشمس المباشرة، أو في مكان معرض لتيارات هوائية تلامس الميزان.

يجب أن يجهز الميزان بجهيزة تسوية leveling ومؤشر بوضع مناسب. يجب التحقق دورياً من الضبط المناسب للتسوية.

التحقق من الحساسية Checking of sensitivity

يجب التحقق من حساسية الميزان دورياً من قبل خبير مؤهل.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

التحقق من ثبات وضع التوازن Checking the stability of the equilibrium position

قبل استخدام الميزان، يجب التحقق من وضع التوازن دون حِمل مِراراً. وبعد كل اختبار، يجب إيقاف الميزان.

وكذلك، يجب تعيين وضع التوازن للميزان تحت الحِمل من وقت لآخر، مثلاً مع عشر one-tenth الحِمل الكامل ومع الحمل الكامل. يجب أن لا يزيد الفرق بين وضعي التوازن الناتجين عن تعيينين متتاليين مع حِملين متعادلين عن 0.1 ملغ بالنسبة للموازين التحليلة وعن 0.001 بالنسبة للموازين التحليلية المِكْروية.

تشغيل الميزان Operation of the balance

عندما لا يكون الميزان في حالة الاستخدام، يجب رفع عاتق beam الميزان وحاملي الكفتين pan supports. ويجب أيضاً غلق أبواب مأوى الميزان دائماً.

بغية تحرير الميزان، يجب حفظ العاتق والكفتين بعناية شديدة.

يجب أن تترك الأشياء التـي ستوزن حتـى تصل إلى درجة حرارة الميزان قبل بدء الوزن. يجب وضع الشيء الذي سيوزن، وكذلك الأوزان، دائماً في مركز كفة الميزان كلما أمكن ذلك سبيلاً. وأثناء عملية الوزن أو في أي مناسبة عندما تضاف أو تنـزع الأشياء من الكفة، يجب أن تكون كوابح العاتق وحاملا الكفتين مرفوعة. يجب أن توزن المواد في حاويات مثل الدوارق beakers أو قوارير الوزن أو البوتقات crucibles. يجب أن توزن السوائل والأجسام الطيارة أو الأجسام المُسترطِبة في أوعية تغلق بإحكام، مثل قوارير الوزن ذات السدادة. يجب عدم وضع أية مواد كيمائية أو أشياء يمكن أن تؤذي كفتـي الميزان مباشرة فوقهما.

عندما يتوجب وزن كميات صغيرة من مادة ما (مثلاً، الرماد المُسلفت) في وعاء كبير وفي فواصل زمنية طويلة نوعاً ما، فقد يتبدل الضغط الجوي والحرارة بشكل كاف ليؤثرا على الطُفُوية buoyancy وهذا مما يسبب خطأ فادحاً. في الموازين ذات الكفتين، يمكن إلغاء هذا الخطأ باستخدام وعاء آخر ذي شكل ووزن مشابهين لأجل معادلة الوزن.

يجب فَرشنة كفات الموازين دورياً باستخدام فرشاة شعر الجمل أو فرشاة مشابهة لإزالة أي غبار يمكن أن يتجمع.

يجب إيداء الأوزان بوساطة ملاقط forceps، التـي يجب أن تملك رؤوساً مغطاة بمواد مناسبة.

تعيين درجة حرارة الانصهار ومجال الانصهار ونقطة الانجماد ونقطة الغليان ومجال الغليان
DETERMINATION OF MELTING TEMPERATURE, MELTING RANGE, CONGEALING POINT, BOILING POINT, AND BOILING RANGE

تعد نقطة الانصهار الحقيقية ثرموديناميكياً لمادة ما (النقطة الثلاثية triple point) ثابتة فيزيائية لهوية ونقاوة تلك المادة. وتعرف بأنها الحرارة التـي تكون فيها الأطوار الصلبة والسائلة والغازية للمادة في حالة توازن ضمن جملة مفرغة ومغلقة. وتحت الضغط الجوي الطبيعي يكون الطوران الصلب والسائل لمادة ما في حالة توازن عند درجة حرارة تكون مختلفة إلى حد ما عن النقطة الثلاثية لكن، نظراً لكون تأثيرات الضغط على حرارة التحول صلب – سائل قليلة، فهذا الاختلاف لا يزيد، عموماً، عن بضعة أجزاء من المئة من درجة سلزيوس Celsius (م°).

تعدّ طرق تعيين نقاط الانصهار التوازنية مجهدة وتتطلب استخدام جهاز معقد. والإجراء الاعتيادي من أجل ذلك الغرض لتقدير نقاط الانصهار يتم بالطرق الديناميكية بدلاً من الطرق التوازنية. ولهذا تختلف نقاط الانصهار المعينة هكذا بشكل معتدّ إحصائياً عن النقاط الثلاثية الموافقة. ويختلف مدى الانحراف باختلاف الطريقة المطبقة وباختلاف المعيار المعتمد "كنقطة انصهار melting point"، ومن الممكن باختلاف المادة قيد الفحص. عادة ما تكون نقاط الانصهار المعينة بالطريقة الشعرية لدستور الأدوية الدولي أعلى قرابة درجة واحدة عن نقاط الانصهار الحقيقية المَقيسة ترموديناميكاً.

يستخدم تعيين نقاط الانصهار (التـي دعيت لاحقاً بدرجات حرارة الانصهار) في المواصفات الدستورية رئيسياً

لأجل استعراف (تعيين هوية) المادة ذات العلاقة. تتعزز مصدوقية الاستعراف كثيراً إذا ما طُبّق ما يطلق عليه نقطة انصهار المزيج. وهذا يكْتِنف تعيين إضافي لإثبات أن المادة قيد الفحص والمزيج المحضر من أجزاء متعادلة من هذه المادة وعينة حقيقية (المادة المرجعية) للمادة ينصهران بدرجة الحرارة نفسها. إذا لم تكن المادتان متماثلتين فينصهر المزيج عادة بدرجة حرارة أصغر بكثير من الدرجة التـي تنصهر فيها المادة قيد الفحص، ويكون مجال الانصهار واسعاً نسبياً.

ينتج عن وجود شوائب في مادة ما تخفيضاً قليلاً أو كبيراً ملحوظاً في نقطة انصهارها. وإضافة لهذا التخفيض الملوحظ، تسبب الشوائب الموجودة في المادة اتساعاً في مجال انصهارها هي نفسها. في معظم الحالات عندما يستخدم سلوك الانصهار كمعيار للنقاوة يصف دستور الأدوية الدولي تعيين مجال الانصهار melting range بدلاً من نقطة الانصهار.

وبالمشابهة بالنسبة للسوائل، تعطي تعيينات نقطة الغليان ومجال الغليان معلومات تساهم في استعراف وتقدير نقاوة المركبات السائدة. ومرة ثانية ثمة اعتبارات عملية تفرض استخدام طرق تعطي ثوابتاً ظاهرية apparent constants يمكن أن تختلف عن القيم الحقيقية ترموديناميكياً. ومع ذلك، إذا ما تم تطبيق الشروط التجريبية الموصوفة تماماً، فستكون النتائج التـي يستحصل عليها ذات تناتجية reproducibility كافية.

A. تعيين درجة حرارة الانصهار ومجال الانصهار للمواد القابلة للإذرار

Determination of Melting Temperature and Melting Range of Pulverizable Substances

مجال الانصهار *melting range* لمادة ما هو المجال بين درجة الحرارة المُصححة corrected التـي تبدأ عندها تلك المادة بالانخماص collapse أو بتشكيل قطيرات على جدار الأنبوب الشعري والحرارة المصححة التـي تنصهر فيها كاملاً بحسب ما يظهر عبر اختفاء الطور الصلب.

إن العبارة الواردة في الأفرودة "مجال انصهار *b-a* م° *a-b* °C melting range" تعنـي إن مجال الانصهار المعين بالطريقة المذكورة لاحقاً يجب أن يقع ضمن هذه الحدود.

درجة حرارة الانصهار *melting temperature* لمادة ما هي درجة الحرارة المُصححة التـي تنصهر عندها تماماً تلك المادة بحسب ما يظهر عبر اختفاء الطور الصلب.

الجهاز Apparatus

يتكون الجهاز الملائم للتعيين من وعاء زجاجي مع سائل مناسب ومصدر منظم للحرارة وميزان حرارة وأنبوب شعري وعدسة تكبير.

يجب أن يكون للوعاء الزجاجي بنيان ملائم يحوي سائلاً ملائماً وأن يزود بجهيزة تحريك قادرة على إحداث مزجاً سريعاً للسائل (تعدّ بعض سوائل السيليكون Silicones ملائمة). ويجب أن يكون المصدر المُنظم للحرارة قادراً على

رفع حرارة وسط سائل التسخين بالسرعة المطلوبة.

يجب أن تغطي موازين الحرارة المُقيسة المجال من –10 إلى +360م° (درجة مئوية)، وأن لا يقل طول الدرجة الواحدة على السلم عن 0.8 ملم. يفضل أن تكون مقاييس درجات الحرارة من الزئبق في الزجاج، ذات نمط جذع صلب solid-stem مع بصلة أسطوانية ومصنوعة من زجاج مقبول حرارياً وملائم للمجال المغطى؛ يجب أن يملك كل ميزان حرارة حجيرة مأمونية safety.

يمكن تعيير مقاييس درجات الحرارة المستخدمة لقياس درجات حرارات الانصهار بالغطس الكلي أو الجزئي. ويجب أن يقرأ مقياس درجة الحرارة ذو الغطس الكلي *total-immersion-thermometer* عندما يغطّس في الوسط حتـى نهاية العمود السائل liquid column على الأقل درجة الحرارة المفترض أن يقيسها بشكل صحيح. ويجب أن يقرأ مقياس الحرارة ذو الغطس الجزئي *partial-immersion thermometer* درجة الحرارة بشكل صحيح عندما يغطس حتـى عمق محدد، وعندما يكون عمود السائل المنبثق emergent liquid column تحت الشروط الموصوفة. عندما تستخدم مقاييس درجات الحرارة ذات الغطس الكلي للغطس جزئياً، يتطلب الأمر مقياس درجة حرارة إضافي لأجل تعيين تصحيح الجذع المنبثق emergent-stem. يجب أن يحاط مقياسا درجتـي الحرارة هذين بأنبوب زجاجي فوق سطح سائل التسخين.

يجب صنع الأنبوب الشعري من زجاج بوروسيليكات borosilicate، مغلق من إحدى نهايتيه، وله الأبعاد التالية: ثخانة الجدار، قرابة 0.15-1.10 ملم؛ الطول، ملائم للجهاز المستخدم؛ القطر الداخلي؛ 0.9-1.1 ملم.

يجب استخدام عدسة مكبرة مناسبة لمراقبة الأنبوب الشعري.

يجب استخدام أجهزة أو طرق أخرى شرط أن تكون ذات مضبوطية متعادلة وأن تكون معيرة وفقاً لطرق دستور الأدوية الدولي باستخدام المواد[7] المرجعية لنقطة الانصهار لمنظمة الصحة العالمية.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

تنشر كمية صغيرة من المادة المسحوقة بنعومة بشكل طبقة رقيقة وتجفف في مجففة خلاء فوق هلامة السيليكا، مجفف، R، خماسي أُكسيد الفُسفور R، أو أي مجفف ملائم آخر مدة 24 ساعة، أو بدرجة الحرارة المعينة في الأفرودة.

تنقل كمية من المسحوق المجفف إلى أنبوب شعري ويحشى المسحوق، مثلاً، عبر نقر الأنبوب على سطح قاس، وهكذا حتـى يتشكل عمود محشو تماماً بطول قرابة 3 ملم. يدخل الأنبوب الشعري داخل الحمام المُسخن بدرجة حرارة أدنـى بـ 5 درجات من درجة الحرارة المتوقعة لمجال الانصهار، ينظم رفع الحرارة مسبقاً بحث ترتفع الحرارة

[7] هي مجموعة من المواد ذات نقاط انصهار موافقة لدستور الأدوية الدولي في مجال الحرارة من +69م° إلى +263م°. تتوافر المواد في المركز المتعـاون مع منظمة الصحة العالمية لأجل المواد المرجعية الكيميائية؛ Box 3045, S-171 03 solna, sweden

درجة مئوية واحدة كل 1 دقيقة، ما لم تكن درجة حرارة إدخال الأنبوب الشعري في الحمام أو سرعة رفع الحرارة قد حددت بطريقة أخرى في الأفردوة. يجب أن يوضع الأنبوب الشعري في الحمام بشكل تكون نهايته المغلقة على مستوى منتصف بصلة مقياس درجة الحرارة المعياري.

عندما يستخدم مقياس درجة حرارة معير للغطس الجزئي، يجب توخي العناية بحيث يغطس تماماً حتـى وسمة mark التغطيس عند قراءة درجة الحرارة.

تبدأ قراءة درجة الحرارة، ما لم يعين غير ذلك في الأفردوة، عند اللحظة التـي يلاحظ عندها الانخماص أو تشكل قطيرة على جدار الأنبوب ودرجة الحرارة التـي تنصهر فيها المادة تماماً التـي يشير إليها زوال الحالة الصلبة.

يضاف إلى قراءات درجة الحرارة عامل تصحيح انحراف مقياس درجة الحرارة المعياري. عندما تستخدم المقاييس المعيرة لأجل الغطس الكلي للغطس الجزئي، يضاف إلى قراءات مقياس درجة الحرارة المعياري تصحيح الجذع المنبثق، الذي يستحصل عليه على النحو التالي:

قبل بدء تعيين مجال الانصهار، يعلق (يربط) ميزان حرارة إضافي بحيث تلمس البصلة مقياس درجة الحرارة المعياري في النقطة الوسطى بين تدريج نقطة الانصهار المُتوقعة وسطح سائل التسخين. عندما تنصهر المادة تقرأ درجة الحرارة على ميزان درجة الحرارة الإضافي. ويحسب التصحيح المفترض إضافته لمقياس درجة الحرارة المعياري من الصيغة التالية:

$$0.00015\ N(T - t)$$

إذ تدل T على قراءة درجة حرارة مقياس درجة الحرارة المعياري؛

t على قراءة درجة حرارة مقياس درجة الحرارة الإضافي؛

N على رقم درجات سلّم مقياس درجة الحرارة المعياري بين سطح سائل التسخين ومستوى الزئبق.

عند الحاجة، يمكن حساب تصحيح الجذع المنبثق emergent-stem بالنسبة لمقاييس درجة الحرارة المعيرة لأجل الغطس الجزئي من الصيغة نفسها المذكورة أعلاه، لكن باستبدال Ts بـ T. التـي هي درجة الحرارة نفسها للجذع المنبثق لمقياس درجة الحرارة عند زمن التعيير.

يمكن أن يستبدل بكلا التصحيحات المذكورة أعلاه لأجل الجذع المنبثق وأي انحراف لمقياس درجة الحرارة المعياري تعيير مناسب للأجهزة بوساطة المواد المرجعية لنقطة الانصهار المعتمدة من قبل منظمة الصحة العالمية.

B. تعيين نقطة انصهار الدهون والشموع، إلخ

Determination of Melting Point of Fats, Waxes, etc

نقطة انصهار الدهون والشموع، هي درجة الحرارة المصححة التـي يصبح فيها عمود المادة في الأنبوب الشعري شفافاً أو يتحرك للأعلى، عندما يختبر بالطريقة الموصوفة أدناه.

الجهاز Apparatus

يجب استخدام جهاز مشابه للموصوف تحت A لأجل تعيين درجة حرارة الانصهار ومجال الانصهار للمواد القابلة للإذرار مع التعديلات التالية:

– يجب استخدام الماء في وعاء تسخين؛

– يجب أن يغطي مقياس درجة الحرارة المقيس بمضبوطية المجال من –10 إلى +100م°؛

– يجب أن يكون للأنبوب الشعري الزجاجي الأبعاد نفسها الموصوفة تحت A لكن يتوجب أن يكون مفتوحاً من النهايتين؛ يمكن استخدام أنابيب شعرية زجاجية لينة.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

ما لم يعين غير ذلك في الأفردوة، تصهر المادة بأخفض درجة حرارة ممكنة، ثم يمتص السائل حتـى قرابة 10 ملم في الأنبوب الشعري. يبرد الأنبوب المعبأ حتـى درجة حرارة 10م أو أخفض مدة 24 ساعة. إذا ما حددت الأفردوة بأنه يجب تعيين درجة حرارة الانصهار دون إذابة مسبقة للمادة، يملأ الأنبوب الشعري بدفعِه داخل المادة غير المنصهرة وهكذا سيتشكل عمود بطول قرابة 10 ملم محشور فيه. عندئذ يمكن إنجاز التعيين. يربط الأنبوب مع مقياس درجة الحرارة في الحمام المائي بمساعدة رباط مطاطي أو أي شيء آخر بحيث تكون النهاية السفلى للأنبوب الشعري على مستوى منتصف بصلة مقياس درجة الحرارة، وتكون المسافة بين النهاية السفلى للأنبوب ومستوى الماء قرابة 20 ملم. يسخن الحمام مع التحريك المستمر، ينظم التسخين بحيث يكون ارتفاع درجة الحرارة، عند درجة حرارة أقل بـ 5م° من درجة حرارة الانصهار المتوقعة، قرابة درجة مئوية واحدة (1م°) كل 1 دقيقة.

C. تعيين نقطة الانجماد

Determination of Congealing Point

إن نقطة الانجماد لأي سائل أو لأي جسم صلب منصهر هي درجة الحرارة الأعلى التـي يتصلّب فيها ذلك السائل أو ذلك الجسم المنصهر. إن نقطة انجماد الشكل السائل هي نفسها كدرجة حرارة انصهار الشكل الصلب، لكن باعتبار أنه يمكن تبريد الحرارة إلى أدنـى من نقطة انجماده دون اتخاذ الشكل الصلب، فتستخدم الطريقة الموصوفة أدناه لتعيين نقطة الانجماد لأي سائل أو لأي صلب منصهر.

الجهاز Apparatus

يتكون الجهاز المناسب من أنبوب اختبار ذي قطر داخلي قرابة 2 سم وطول قرابة 10سم، معلق بمساعدة قطعة فلين مثقوبة داخل أنبوب أكبر، بقطر قرابة 3 سم وبطول قرابة 12 سم، ومن وعاء مملوء بالماء أو بمزيج تجميد مناسب، ومن مقياس درجة حرارة مقيس بمضبوطية.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

ما لم يعين غير ذلك في الأفردوة، يوضع في أنبوب الاختبار الداخلي قرابة 10 مل من السائل، أو 10 غ من الصلب المنصهر، المراد اختباره ويبرد الأنبوبان الداخلي والخارجي معاً في الماء أو في مزيج تجميد مناسب حتـى درجة حرارة أقل بـ 5م° من نقطة الانجماد المتوقعة للسائل؛ يحرك السائل بمساعدة مقياس درجة الحرارة بلطف حتـى يبدأ بالتصلّب. وهناك في البداية هبوط تدريجي في الحرارة. عندئذ، طالما يتشكل الطور الصلب، طالما تبقى درجة الحرارة ثابتة لبعض الوقت أو ترتفع قبيل أن تصبح ثابتة. تعتبر درجة الحرارة الأعلى الملحوظة هي نقطة الانجماد. إذا لم يبدأ السائل بالتجمد ضمن 2م° من درجة الحرارة المتوقعة، يمكن تحريض التجمد بإضافة بلورة صغيرة من المادة إلى السائل أو بحك الجدران الداخلية للأنبوب بمقياس درجة الحرارة.

D. تعيين نقطة الغليان

Determination of Boiling Point

نقطة الغليان لأي سائل هي درجة الحرارة المصححة التـي يغلي فيها ذلك السائل تحت ضغط جوي طبيعي عندما تعين بالطريقة الموصوفة أدناه.

الجهاز Apparatus

يتكون الجهاز المناسب لأجل التعيين من وعاء يحوي السائل المناسب، ومصدر للحرارة، ومقياس لدرجة الحرارة، كما هو موصوف تحت A لأجل تعيين درجة حرارة الانصهار ومجال الانصهار للمواد القابلة للإذرار؛ يتطلب الأمر أيضاً أنبوب اختبار ذا جدران رقيقة من الزجاج بقطر خارجي قرابة 4 ملم وطول ملائم للجهاز المستعمل وأنبوب شعري ذي جدران رقيقة من الزجاج بقطر داخلي لا يتجاوز 1 ملم، الذي يجب إغلاقه بالانصهار على قرابة 2 ملم من النهاية.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCURE

ينقل 3-4 قطرات من السائل المختبر (أو كمية معادلة من المركب الصلب) إلى أنبوب اختبار. يوضع الأنبوب الشعري (النهاية المصهورة للأسفل) في أنبوب الاختبار ويدخل أنبوب الاختبار داخل حمام التسخين بشكل تكون نهايته السفلى على مستوى منتصف بصلة مقياس درجة الحرارة. يسخن الحمام بسرعة مع تحريك ثابت إلى درجة حرارة أقل بقرابة 10م° من نقطة الغليان المتوقعة، عندئذ ينظم التسخين بحيث يكون ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 2-1م° كل 1 دقيقة. تبدأ أثناء التسخين فقاعات تهرب من النهاية السفلى للأنبوب الشعري بطيئة في البداية ثم أكثر سرعة كلما اقتربت من نقطة الغليان. تقرأ درجة الحرارة التـي تنطلق فيها الفقاعات بسرعة معادلة للتيار ثم يخفض التسخين بحيث تنخفض حرارة الحمام بمقدار 2-1م° في كل 1 دقيقة. تقرأ درجة الحرارة التـي يتوقف عندها انطلاق

الفقاعات. تؤخذ نقطة الغليان كمعدل متوسط لدرجة ـي حرارة، وتطبق التصحيحات للجذع المنبثق emergent-stem من مقياس درجة الحرارة وللانحراف من الضغط الجوي المُطبق كلما كان ذلك ضرورياً. يستحصل على تصحيح الجذع المنبثق كما هو موصوف تحت A لأجل تعيين درجة حرارة الانصهار ومجال الانصهار للمواد القابلة للإذرار. إذا ما تم إنجاز التعيين تحت الضغط الجوي الذي ينحرف عن 101.3 كيلو باسكال (670 ملم زئبق)، يضاف إلى درجات الحرارة التصحيح التالي:

$$k\,(p - p_1)$$

إذ أن p هي ضغط مقياس الضغط الجوي barometric المعياري؛

p_1 هي ضغط مقياس الضغط الجوي المقروء على مقياس الضغط الجوي الزئبقي، دون الأخذ بالحسبان لدرجة حرارة الهواء؛ و

k هي عِلاوة درجة حرارة الغليان، كما هو مشار إليه أدناه.

بالنسبة لقراءة الضغوطات على مقياس الضغط الجوي المعير بدرجات كيلوباسكال، تستعمل المعطيات التالية:

p (باسكال) = 101.3

k = 0.3 (عِلاوة درجة حرارة الغليان الناتجة عن ارتفاع ضغط بقدر 1 كيلوباسكال)، ما لم يعين غير ذلك في الأُفردوة.

بالنسبة لقراءة الضغوطات على مقياس الضغط الجوي المقدرة بالميلي متر (ملم) زئبقي، تستعمل المعطيات التالية:

p (باسكال) = 760

k = 0.04 (عِلاوة درجة حرارة الغليان الناتجة عن ارتفاع ضغط بقدر 1 ملم زئبقي)، ما لم يعين غير ذلك في الأفرودة.

E. تعيين مجال الغليان (مجال التقطير)

Determination of Boiling Range (Distillation Range)

مجال الغليان (مجال التقطير) هو المجال المُصحح لدرجة الحرارة، الذي يتقطر ضمنه كل أو قسم محدد من سائل ما، تحت ضغط جوي طبيعي، عندما يعين بالطريقة الموصوفة أدناه.

الجهاز Apparatus

يتكون الجهاز المناسب لأجل التعيين من حوجلة تقطير، ومكثف، ومستقِبل receiver، ومصدر حرارة مع دروع تسخين، ومقياس درجة حرارة.

تصنع حوجلة التقطير ذات السعة 50-60 مل من زجاج مقاوم للحرارة. وتعد الحواجل التـي تقع ضمن الأبعاد التالية ملائمة: رقبة بطول 10-12سم وبقطر داخلي 14-16سم مع ساعد جانبـي side-arm بطول 10-12سم وبقطر

داخلي قرابة 5 ملم، مرتبط عند النقطة الوسطى للرقبة مشكلاً زاوية بقدر 70-75 درجة مع القسم الأخفض للرقبة.

يكون المكثف إما مكثف زجاجي مستقيم، مصنوع من زجاج مقاوم للحرارة طوله 55-60سم مع قميص للماء بطول 40 سم تقريباً، أو مكثف من تصميم آخر له سعة تكثيف مكافئة. يمكن أن تكون النهاية السفلى للمكثف منحنية لتعطي أنبوب إيتاء delivery، أو يمكن تعليق لُؤمة منحنية bent adapter معها لتخدم كأنبوب إيتاء.

يتكون المستقبِل receiver من اسطوانة مخروطية تقيس 25-50 مل مدرجة بتدريجات من رتبة 0.5 مل.

يتكون مصدر الحرارة من مِلْهب زجاجي صغير، يفضل أن يكون من نمط بنـزين Bunsen، أو مسخن كهربائي أو مسخن مغطى قابل للتعديل مشابه لذلك الممكن مع مِلْهب الغاز. إذا ما استخدم مِلْهب الغاز، يوضع درع من الأسبست (الأميانت) asbestos حول الحوجلة، قرب قاعدته. يصنع الدرع من رقعة أسبست، بثخانة 5-7 ملم، بشكل مربع ذات جوانب بطول 14-16 سم وذات ثقب في المركز. يجب أن يكون قطر الأخير بحيث أنه عندما توضع الحوجلة داخله، يكون لقسم الحوجلة الأدنـى من السطح العلوي لرقعة الأسبست سعة ذات 3-4 مل.

يفضل تعيير مقياس درجة الحرارة لأجل الغطس الجزئي بقدر 100 ملم كما هو موصوف تحت A لأجل تعيين درجة حرارة الانصهار ومجال الانصهار للمواد القابلة للاذرار؛ وإلا يمكن استخدام مقياس درجة الحرارة ذي الغطس الكلي مع تصحيح مناسب للجذع المنبثق emergent-stem correction. عندما يوضع مقياس درجة الحرارة في الموقع، يجب أن يتوضع الجذع stem في مركز رقبة الحوجلة، ويجب أن تكون قمة البصلة bulb بالكاد أدنـى من قاعدة المَنفَذ للساعد الجانبي.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يوضع في الحوجلة 25 مل من السائل المختبر، مع توخي العناية بعدم السماح لأي كمية من السائل بالدخول في الساعد الجانبي، ويضاف 0.3-0.5غ من حبيبات الزجاج أو أية مادة ملائمة. يدرع المِلْهب والحوجلة ضد تيارات الهواء ويسخن بحيث يرتفع البخار بطيئاً حصراً إلى رقبة الحوجلة وخلال 5-10 دقيقة قبل سقوط أول قطرة من القطارة من المكثف. يستمر بالتقطير بمعدل 2-3 مل كل 1 دقيقة، وتجمع القُطارة في المستقبل. تقرأ درجة الحرارة عندما تسقط القطرة الأولى من المكثف، وتقرأ ثانية عندما تتبخر آخر كمية من السائل من قاعدة الحوجلة أو عندما تتقطر النسبة المئوية المحددة.

تطبق مجالات الغليان (مجالات التقطير distillation ranges) المُشار إليها في الأفردوات تحت الضغط الجوي (البارومتري) 101.3 كيلو باسكال (Kpa) (760 ملم زئبق). إذا ما تم التعيين تحت ضغط جوي آخر، تصحح قراءات درجات الحرارة الملحوظة لأجل أي فرق في الضغط الجوي بتخصيص 0.1 م° لكل 0.36 كيلو باسكال (2.7 ملم زئبق) للفرق، يضاف إذا كان الضغط أدنى، أو يطرح إذا كان الضغط أعلى.

تعيين الكثافة الكُتْلية والكثافة النسبية

DETERMINATION OF MASS DENSITY AND RELATIVE DENSITY

الكثافة الكُتلية (Q) لمادة ما هي كُتلة حجم وحدة واحدة لتلك المادة. وبدلالة وحدات الأساس لنظام الوحدات الدولي (SI)، يعبر عن الكثافة الكُتلية بالكيلوغرامات لكل 1 متر مكعب cubic meter. ومع ذلك، يعبر، في دستور الأدوية الدولي، عن الكثافة الكتلية بالكيوغرامات لكل 1 لتر (الذي يعادل الغرامات في كل 1 ميلي لتر) بدرجة حرارة 20م° (Q_{20}) وتصحح لأجل الطفُو buoyancy (مثلاً، مختزلة إلى شروط الخلاء reduced to vacuum conditions). بالنسبة للغايات الدستورية لا تقاس الكثافة الكتلية للسوائل مباشرة بل تحسب من كثافتها النسبية.

الكثافة النسبية(d_{20}^{20}) هي نسبة كتلة المادة في الهواء بالدرجة 20م° إلى كتلة حجم مساوٍ من الماء بدرجة الحرارة نفسها. المصطلح "الكثافة النسبية d_{20}^{20}" هو المكافئ للمصطلح المستعمل سابقاً "الثقالة النوعية specific gravity المعينة بدرجة الحرارة 20م°".

تدل الكثافة النسبية d_4^{20} على نسبة كتلة المادة في الهواء بدرجة الحرارة 20م° إلى كتلة حجم مساوٍ من الماء بدرجة حرارة 4م°. وباعتبار أن الكثافة النسبية للماء بدرجة الحرارة 20م° هي 0.998234، فتترابط هاتين القيمتين بالمعادلة التالية:

$$d_4^{20} = 0.998234\, d_{20}^{20}$$

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

تعين الكثافة النسبية d_{20}^{20} باستخدام ميزان هيدروستاتيكي hydrostatic (فقط عندما تكون الدقة المُشار إليها في الأفردوة هي ثلاثة أرقام عشرية) أو مِقياس الغِلْظ (مقياس الثقل النوعي للسوائل) pycnometer .

إذا ما أُشير إلى قيمة الكثافة الكتلية Q_{20} (مقدرة بالكيلوغرام/لتر kg/l أو بالغرام/ميلي لتر g/ml) في الأفردوة، يجرى قياس الكثافة النسبية ومن القيمة الناتجة تحسب الكثافة الكتلية وفقاً للصيغة.

$$Q_{20} = 0.99703\, d_{20}^{20} + 0.0012$$

استعمال ميزان هيدروستاتيكي Use of pycnometer

تستعمل أداة ذات بنيان مناسب موضوعة على دعامة أفقية. يجب تعليق ثقل الفادِن plummet (غواص) في سلك رفيع، يفضل أن يكون مصنوعاً من البلاتين. لأجل تعيير الأداة يوازن ثقل الفادِن في الهواء، ثم يغمر في الأسطوانة المملوءة بالماء ويوازن ثانية بوضع الركّاب riders (الأوزان) على أسنان على طول العاتق beam. يجب أن يسبح ثقل الفادِن حراً في السائل. تملأ الاسطوانة بسائل الاختبار ويجري القياس بطريقة مماثلة. تتوخى العناية بأن يكون طول القسم المُغطس من السلك المعلق هو نفسه في كل القياسات. يعطي الوزن الذي يتوجب إضافته للحصول على التوازن

في سائل الاختبار (أو المتوجب طرحه في حالة السوائل ذات الكثافة الأدنـى من كثافة الماء) مباشرة قياس كثافته النسبية.

استعمال مقياس الغِلْظ Use of pycnometer

يستعمل مقياس غِلظ ذو شكل مناسب لسعة لا تقل عن 5 مل. يوزن بمضبوطية مقياس الغِلْظ الفارغ والجاف، ويملأ بسائل الاختبار الذي تم جعله مسبقاً بدرجة حرارة قرابة 20م°. يترك مقياس الغِلْظ المملوء بدرجة حرارة 20±1م° مدة 30 دقيقة تقريباً، يعدل السائل حتـى الوسمة mark باستخدام، إذا كان ذلك ضرورياً، شريط صغير من ورق الترشيح لننـزع الزيادة ومسح المَدخل inter من الداخل، ويوزن بمضبوطية. يحسب وزن السائل في مقياس الغِلْظ. ينـزع السائل، ينظف ويجفف مقياس الغِلْظ، يعاد القياس باستخدام الماء الخالي من ثنائي أكسيد الكربون R، أيضاً بالدرجة 20±1م°، ويحسب وزن الماء في مقياس الغِلْظ. تعطي نسبة وزنـي سائل الاختبار والماء الكثافة النسبية $\left(d_{20}^{20}\right)$.

تعيين التدوير البصري والتدوير النوعي

DETERMINATION OF OPTICAL ROTATION AND SPECIFIC ROTATION

يملك العديد من المواد الخاصية المتأصلة لتدوير مستوى الضوء المستقطِب الوارد؛ تدعى هذه الخاصية النشاط البصري optical activity. يستخدم قياس النشاط البصري لغايات دستورية رئيسياً لتوطيد هوية المادة. يمكن أيضاً أن يستخدم لاختبار نقاوة المادة (غياب المواد الغريبة غير النشيطة بصرياً) وكإجراء مقايسة.

التدوير البصري optical rotation

التدوير البصري هو الزاوية التـي يدور عبرها مستوى الاستقطاب عندما يمر ضوء مستقطِب من خلال طبقة من سائل ما. توصف المواد على اعتبار أنها ميمنة dextrorotatory أو أيسرية التدوير وفقاً إلى فيما إذا دار مستوى الاستقطاب باتجاه عقارب الساعة أو عكس اتجاه عقارب الساعة، على التوالي، عند التعيين بالنظر تجاه مصدر الضوء. يشار إلى التدوير الميمن بـ (+) والتدوير الأيسري بـ (−).

يعبر عن التدوير البصري (a) في دستور الأدوية الدولي بالدرجات الزاوية angular. وفي النظام الدولي للوحدات (SI)، يعبر عن التدوير البصري بالراديان radian (rad) .

يقاس التدوير البصري على طبقة من ثخانة مناسبة بطول موجة معين في الأفرودة. إذا حدِد خط الصوديوم D (sodium D line)، فيجب استخدام ضوء الصوديوم ذي طول الموجة 589.3 نانومتر (قيمة متوسطة لقياس مضاعف عند الموجة ذات الطول 589.0 نانومتر والموجة 589.6 نانومتر). ويستخدم بشكل متواتر أيضاً خط الزئبق الأخضر بطول الموجة 546.1 نانومتر. إذا وقع طول الموجة في مجال الأشعة فوق البنفسجية، فيصبح استخدام مقياس

الاستقطاب الكهرضوئي photoelectric polarimeter ضرورياً.

يجب إنجاز قياس التدوير البصري بدرجة الحرارة المذكورة في الأفرودة، عادة بدرجة حرارة 20-25م°. ويجب توخي العناية في تعديل درجة الحرارة المذكورة لبعض المواد التـي لها معاملات حرارة واسعة.

التدوير البصري النوعي (التدوير النوعي) Specific optical rotation (specific rotation)

التدوير البصري النوعي لكل مادة سائلة هو زاوية التدوير المقاسة بحسب ما هو محدد الأفرودة، محسوبة بالرجوع إلى طبقة بثخانة 100 ملم، ومقْسومة على الكثافة النسبية (الثقالة النوعية) المَقيسة بدرجة الحرارة التـي قِيس فيها التدوير.

التدوير البصري النوعي لكل جسم صلب هو زاوية التدوير المُقاسة بحسب ما هو محدد في الأفرودة، ومحسوبة بالرجوع إلى طبقة بثخانة 100 ملم من سائل يحوي 1غ من المادة في كل 1مل.

$$\text{التدوير النوعي} = \frac{10000}{ldp} = \frac{10000a}{lc}$$

إذ أن a هو التدوير الملاحظ، l هو طول الطبقة الملاحظة مقدرة بالميلي متر (ملم)، c هو عدد الغرامات (غ) من المادة المحتواة في 100 مل من المحلول، d هي الكثافة النسبية وp هو عدد الغرامات (غ) من المادة المحتواة في 100غ من المحلول.

يعبر في دستور الأدوية الدولي عن التدوير البصري النوعي بالشكل $[\alpha]_{\lambda}^{t}$ إذ t هي درجة الحرارة وλ هي طول الموجة. وبالنسبة للمواد الصلبة فقد وصِف المذيب، إذا كان مختلفاً عن الماء، والتركيز في الفقرات القادمة. وإن التعليمات العامة الخاصة بطول الموجة ودرجة الحرارة المعطاة أعلاه لأجل التدوير البصري هي نفسها الخاصة بقياس التدوير البصري النوعي. في حالة النظام الدولي للوحدات (SI) يعطى التدوير البصري النوعي (القدرة التدويرية البصرية) مقدراً بـ m2·rad/kg (م^2 ·راد/كلغ) والقدرة التدويرية البصرية المولية molar (a_n) مقدرة بـ m^2·rad/mol (م2. راد/مول).

الجهاز Apparatus

يقاس التدوير البصري بمقياس الاستقطاب polarimeter. تعين نقطة الصفر لمقياس الاستقطاب بالأنبوب الفارغ لكن المغلق بالنسبة للمواد السائلة والمملوء بالمذيب بالنسبة لمحاليل المواد الصلبة.

عموماً. يضبط مقياس الاستقطاب حتـى تدوير زاوي بمقدار 0.05°، وقابل لأن يقرأ بالدقة نفسها الكافية لأجل الغايات الدستورية؛ قد يتطلب الأمر، في بعض الحالات، بأن يضبط مقياس الاستقطاب حتـى تدوير زاوي بمقدار 0.01°، ويقرأ بدقة مشابهة.

مقاييس الاستقطاب لأجل القياس الإبصاري visual: أدوات تجارية مشيدة عادة لأجل استخدام ضوء الصوديوم

أو مصباح البخار الزئبقي mercury-vapour lamp. ويجب اتباع تعليمات المُصنع المتعلقة بمصدر الضوء المناسب.

مقاييس الاستقطاب الكهرضوئية photoelectric: عندما يبين في الأفرودة الفردية لتعيين التدوير البصري كهرضوئياً، يستعمل مقياس استقطاب كهرضوئي ذا مضبوطية لا تقل عن °0.01.

قياس التدوير البصري Measurement of optical rotation

تزداد المضبوطية والدقة لقياسات التدوير البصري إذا ما تم إنجازها بحسب الاعتبارات التالية.

يجب أن تكون عناصر الأداة نظيفة متألقة في خط ارتصافي alignment دقيق ويجب أن تقع نقطة التقاطع قريبة من وسمة mark الصفر الطبيعي. يجب أن يكون مصدر الضوء ثابتاً ويرتصف مع المِنصة البصرية optical bench. ويجب أن يزود بنظام ترشيح قادر على تمرير transmitting ضوء ذي طبيعة أحادية اللون monochromatic بشكل كافٍ. وعموماً تصمم مقاييس الاستقطاب الدقيقة لتتكيف مع أقراص متغيرة لعزل الخط (الشعاع) D من ضوء الصوديوم أو خط (شعاع) ذي طول الموجة 546.1 نانومتر من طيف الزئبق. ومع مقاييس استقطاب ليست مصممة بهذا الشكل، فيمكن استخدام حجيرات (خلايا) تحوي سوائل ملونة مناسبة كمراشح.

يجب أن تكون القراءات الملاحظة مضبوطة وقابلة للتكرارية إلى المدى الذي لا تزيد فيه الفروق بين ثلاثة تجارب، أو بين القيمة الملاحظة والقيمة الحقيقية للتدوير (أُسست القيمة الأخيرة بتعيير سلم تدريج مقياس الاستقطاب بمعياريات مناسبة)، عن ربع المجال المعطى في الأفردوة الفردية لتدوير المادة قيد الاختبار.

يجب أن تملأ أنابيب مقياس الاستقطاب بطريقة يتجنب فيها ترك فقاعات هواء، التـي تتداخل مع مرور حزمة الضوء. ويقلل إلى الحد الأدنـى من تداخل الفقاعات باستعمال أنابيب يكون فيها الثقب متسع من نهاية واحدة. ومع ذلك، في الأنابيب ذات الثقب المنتظم uniform، مثل الأنابيب نصف المِكْروية semi-micro أو المِكْروية micro، يتوجب توخي العناية لأجل تعبأة مناسبة.

في الأنابيب القابلة للغلق التـي لها صفائح نهائية end-plates مثبتة على منصة تثبيت وأغطية، فيجب أن يكون إغلاق الأغطية محكماً بشكل يكفي لمنع حدوث تسرب بين الصفيحة النهائية وجسم الأنبوب. وقد يسبب الضغط المفرط على الصفيحة النهائية إجهادات strains تتداخل مع القياس. عند تعيين التدوير البصري لمادة ما ذات قدرة تدويرية منخفضة، فمن المرغوب تحرير الأغطية ثم شدها ثانية بين القراءات المتتالية في قياس التدوير ونقطة الصفر كليهما. وفي هذه الطريقة، يظهر الفرق الناجم عن إجهاد الصفيحة النهائية end-plate strain ويمكن إجراء تعديلات مناسبة لإلغاء السبب.

تطبق المتطلبات لأجل التدوير البصري والتدوير النوعي على المادة المجففة اللامائية أو الخالية من المذيب في كل الأفرودات التـي تعطى فيها معايير الفَقد بالتجفيف أو الماء أو محتوى المذيب. عند حساب النتائج، يجب الأخذ بالحسبان الفَقد بالتجفيف أو الماء أو محتوى المذيب المعينة بالطريقة الموصوفة في الأفرودة.

الإجراء المُوصى به RECOMMENDED PROCEDURE

إذا كانت المادة صلبة، يوزن قسم مناسب وينقل إلى حوجلة حجمية بوساطة الماء أو أي مذيب آخر إذا كان محدداً في الأفرودة، ويستبقى قسم من المذيب لأجل تعيين الشاهد blank. يضاف مذيب كاف لجعل سطح الماء أو المذيب الذي يكون عادة بشكل هلال meniscus قريباً من، لكن دائماً أدنى، الوسمة mark، وتعدل حرارة محتويات الحوجلة بتعليق الحوجلة في حمام ذي درجة حرارة ثابتة. يضاف المذيب حتـى الوسمة، ويمزج. ينقل المحلول إلى أنبوب مقياس الاستقطاب، يفضل أن يتم ذلك خلال 30 دقيقة ابتداءاً من زمن ذوبان المادة، مع توخي العناية في تقييس الزمن المستغرق في حالة المواد المعروف أنها تخضع للتروسم racemization أو التدوير المتبدل mutarotation. يحافظ على المحلول بدرجة الحرارة المطلوبة أثناء فاصِلة الزمن المستغرق.

إذا كانت المادة سائلة، تعدل حرارتها، إذا كان ذلك ضرورياً، وتنقل مباشرة إلى أنبوب مقياس الاستقطاب.

عندما يستخدم مقياس الاستقطاب لأجل القياس الإبصاري visual، يقرأ التدوير الملاحظ 6 مرات على الأقل بدرجة الحرارة المطلوبة. يؤخذ نصف القراءات باتجاه حركة عقارب الساعة. يستبدل المذيب المُستبقى للمحلول، ويقرأ عدد مساو من القراءات عليه. في حالة المواد السائلة، تجرى تعينيات الشاهد على أُنبوب جاف فارغ. وأن تصحيح نقطة الصفر هو وسطي قراءات الشاهد، ويطرح من وسطي التدوير الملاحظ إذا كان الرقمان من الإشارة sign نفسها، أو يضاف إذا كانا من إشارة معاكسة، وكل ذلك هو من أجل إعطاء التدوير الملاحظ المُصحح.

عندما يستخدم مقياس الاستقطاب الكهرضوئي، يتطلب الأمر عدداً أقل من القراءات، اعتماداً على نمط المقياس المستخدم.

تعيين منْسب الانكسار DETERMINATION OF REFRACTIVE INDEX

إن منسب الانكسار (n) لمادة ما هو نسبة سرعة velocity الضوء في الخلاء vacuun إلى سرعته في تلك المادة. ويختلف باختلاف طول موجة الضوء المستخدم في قياسه وباختلاف الحرارة. ولذلك فإنه لمن الضروري تحديد هذه الشروط (n_λ^t). وعملياً فإنه لمن الملائم عادة قياس الانكسار في الهواء وفي المادة، بدلاً من الخلاء والمادة – لأن هذا، ولغايات دستورية، ليس له تأثير اعتدادي مع القيم الملاحظة.

يعرف أيضاً منسب الانكسار على أنه نسبة جيب sin زاوية الورود incidence إلى جيب زاوية الانكسار.

يستخدم قياس منسب الانكسار خاصة للغايات الدستورية لأجل توطيد هوية المواد. يمكن أن يستخدم أيضاً لأجل اختبار نقاوة مثل هذه المواد.

تبن مناسِب الانكسار عادة بدلالة ضوء الصوديوم ذي طول الموجة 589.3 نانومتر (الخط lin D) بدرجة حرارة 20 ± 0.5م° (n_D^{20}).

يجب أن ترتبط مضبوطية القياس بمتطلبات الأفرودة. ولأجل الغايات الدستورية فإنه يكفي عادة التعبير عن منسب

الانكسار حتـى مواضع ثلاثة أرقام عشرية.

الجهاز Apparatus

تشيد عادة مقاييس الانكسار لأجل الاستخدام في الضوء الأبيض لكنها تعير لإعطاء منسب انكسار بدلالة ضوء الصوديوم ذي طول الموجة 589.3 نانومتر (الخط D).

يجب أن يحافظ على الأقسام البصرية للأجهزة نظيفة لماعة. ويجب أن تكون سطوح عمل المواشير prisms خالية من الخدوش.

ووفقاً للتعليمات المذكورة أعلاه، يجب اتباع تعليمات المُصنع فيما يتعلق بمصدر الضوء المناسب.

يجب تعيير الجهاز مقابل معياري مقدم من المُصنع؛ يجب التحقق من ضبط حرارة السائل قيد الفحص ونظافة الموشور بشكل متواتر من خلال تعيين منسب انكسار الماء المقطر، الذي يجب أن يكون 1.330 بدرجة حرارة 20م° و1.3325 بدرجة حرارة 25م°.

قياس الطيف الضوئي في منطقتـي الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
SPECTROPHOTOMETRY IN THE VISIBLE AND ULTRAVIOLET REGIONS

يعد قياس طيف الامتصاص الضوئي قياساً للامتصاص، لمواد، ذات إشعاع كهرطيسي electromagnetic radiation في مجال محدد وضيق من طول الموجة، أحادية اللون monochromatic بشكل أساسي.

يمتد المجال الطيفي spectral range المستخدم في القياسات الموصوفة أدناه من أطوال الأمواج القصيرة للأشعة فوق البنفسجية إلى المنطقة المرئية من الطيف spectrum. لأجل الملائمة المرجعية، يمكن أن يعتبر هذا المجال مكوناً من منطقتين اثنتين، منطقة الأشعة فوق البنفسجية (190-380 نانومتر ومنطقة الأشعة المرئية (380-780 نانومتر).

قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة المرئية (سابقاً كان مصطلح القياس اللونـي شائع الاستعمال) هو قياس امتصاص الضوء المرئي، الذي عادة لا يكون أحادي اللون monochromatic بل محصوراً باستعمال المراشح المُلونة أو المتداخلة.

وبشكل عام لا تملك أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لأية مادة درجة عالية من النوعية. ومع ذلك، فهي مناسبة بشكل كبير للمقايسة الكمية quantitative، ومفيدة لأجل العديد من المواد كوسائل استعراف إضافية.

لم يتم التوصل بعد إلى اتفاق عام لتعريف المصطلحات المستعملة في قياس الطيف الضوئي. تعرف المُصطلحات المطبوعة بحروف مائلة المستعملة بما يتعلق باختبارات قياس الطيف الضوئي في دستور الأدوية الدولي *International Pharmacopoeia* على النحو التالي:

التماص Absorbance (*A*) – لوغارتم logarithm، نسبة إلى الأساس 10، مقلوب الامتراق النفاذ (*T*)

transmittance. يمكن أن يستعمل مصطلح كثافة الانتقال الداخلية internal transmission density كمرادف للتماص، تتضمن المُصطلحات الوصفية المستخدمة سابقاً الكثافة البصرية optical density، التماصية، والانطفاء extinction.

الامتراق (النفاذ) Transmittance (T) – نسبة التدفق المُشع radiant flux المارق (النافذ) من خلال المادة المُختبرة إلى ذلك التدفق المُشع. تتضمن المُصطلحات المستعملة سابقاً النفاذية transmittancy والانتقال transmission.

الماصية (*a*) *Absorptivity* – حاصل التماص absorbance (*A*) مقسوماً على ناتج ضرب تركيز المادة (*c*)، المُعبر عنه بالغرام في كل 1 لتر، مع طول مسار الامتصاص (*b*) المُعبر عنه بالسنتـي متر (سم). يوجد مصطلحان وثيقا الصلة بالماصية هما الانطفاء النوعي specific extinction ومعامل الامتصاص النوعي specific absorption coefficient. يدل مصطلح "الانطفاء النوعي" ($E^{1\%}_{1cm}$)، كما هو مستخدم عموماً في دساتير الأدوية، على حاصل التماص absorbance (*A*) مقسوماً على ناتج ضرب تركيز المادة (*c*)، المُعبر عنه بالغرام في كل 100مل، مع طول مسار الامتصاص (*b*) المعبر عنه بالسنتـي متر؛ وهكذا $E^{1\%}_{1cm} = 10a$. يعرف مصطلح "معامل الامتصاص النوعي specific absorption coefficient"، المقترح مبدئياً من قبل هيئة الرموز الفيزيائية الكيميائية Commission on Physicochemical Symbols، وعلم المُصطلحات Terminology والوحدات الدولية Units للاتحاد الدولي للكيمياء الخالصة والتطبيقية International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)، على أنه حاصل التماص (*A*) مقسوماً على ناتج ضرب التركيز (*c*) مع طول مسار الامتصاص (*l*)؛ عندما يستخدم الرمز a_{SI} لمعامل الامتصاص النوعي، الذي يجب أن يعبر عنه في نظام الوحدات الدولية بالمتر المربع (م^2) في كل 1 كيلو غرام (كلغ)، $a_{SI} = 100a$. يجب أن لا يحدث التباس بين "الماصية absorptivity" ومنسب التماص absorbancy index أو معامل الانطفاء extinction cofficient.

الماصية المولية (ε) *Molar absorptivity* – حاصل التماص (A) absorbance مقسوماً على ناتج ضرب تركيز المادة (c)، المعبر عنه بالمولات في كل 1ـلتر، مع طول مسار الامتصاص (*b*) بالسنتـي متر ($a = A/bc$). كما أنه ناتج ضرب الماصية (a) absorptivity مع الوزن الجزئيي للمادة. يعرف مصطلح معامل الامتصاص المولي molar absorption coefficient (خطياً Linear) المُوصى به من قبل هيئة الرموز الفيزيائية الكيميائية Commission on Physicochemical، وعلم المُصطلحات Terminology والوحدات الدولية Units للاتحاد الدولي للكيمياء الخالصة والتطبيقية International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)، على أنه حاصل كثافة الانتقال الداخلي internal transmission density (التماص absorbance) للمادة مقسوماً على ناتج ضرب تركيز المادة مع طول مسار الامتصاص، وتبعاً لنظام الوحدات الدولية يجب أن يعبر عنه بالـ م^2 في كل 1 مول. تتضمن المصطلحات المستعملة سابقاً لأجل الماصية المولية molar absorptivity منسب التماصية absorbancy index ومعامل الانطفاء

المولي molar extinction coefficient.

طيف الامتصاص *Absorption spectrum* – علاقة التماص وطول الموجة أو أي توابع لهما، والتـي عادة ما تمثل بشكل مخططي graphic.

يعتمد استخدام قياس طيف الامتصاص الضوئي في منطقتـي الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لأجل إجراءات المقايسة على حقيقة أن ماصية المادة عادة ما تكون عبارة عن ثابتة مستقلة عن شدة الإشعاع الوارد، طول الحجيرة (الخلية) الداخلي، والتركيز، ولذلك يمكن تعيين التركيز بقياس الضوء photometrically.

يمكن أن تسبب الانحرافات عما ذُكر أعلاه بواسطة إما التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية أو الأدواتية. يمكن أن تسبب الانحرافات العائدة لخطأ أدواتـي بآثار الاتساع الشقّي slit-width، الضوء المتناثر stray light أو أي إشعاع متعدد اللون polychromic radiation. يمكن أن ينتج فشل ظاهري أيضاً من تبدل التركيز في الجُزيئات الذائبة solute molecules بسبب الترابط association بين الجزيئات الذائبة أو بين الجزئيات الذائبة وجزيئات المُذيب، أو التفارق dissociation أو التأين ionization.

الجهاز Apparatus

تصمم في الأساس كافة أنماط مقاييس الطيف الضوئي لتسمح فعلياً بمرور طاقة مشعة أحادية اللون monochromatic radiant energy عبر مادة الاختبار بشكل مناسب ولتسمح بقياس الجزء الذي نفَذ من الطاقة. يتضمن مقياس الطيف الضوئي مصدراً للطاقة، جهيزة بعثّرة dispersing device مزودة بشقوق لانتقاء شريط طول الموجة، خلية أو حجيرة لأجل مادة الاختبار، مِكشاف detector الطاقة المُشعة، مضخمات مترابطة associated amplifiers، وجهائز قياس وتسجيل. تعمل بعض الأدوات يدوياً، بينما تكون الأدوات الأخرى معدة للعمل الأتوماتيكي automatic. تتوافر الأدوات للاستعمال في المنطقة المرئية من الطيف، عادة من 380 نانومتر إلى قُرابة 700 نانومتر، وفي مناطق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف، عادة من 190 نانومتر إلى قرابة 700 نانومتر.

تتوافر كلا الأداتان مزدوجة الحُزمة double-beam ومفردة الحُزمة single-beam تجارياً وتعد كل منهما مناسبة. واعتماداً على نمط الجهاز المُستعمل، يمكن أن تعرض النتائج على شكل سلّم تدريج أو عدد رقمي أو بوساطة مسجل أو طابعة.

يجب المحافظة على الجهاز بحالة العمل الصحيحة. يجب أن يقوم مسكن housing النظام البصري بتصغير أي احتمال للأخطاء العائدة للضوء المُتناثر؛ يكون ذلك مناسباً بشكل خاص في منطقة الموجة القصيرة من الطيف.

عادة ما تكون الحجيرات (الخلايا) المستعملة في دراسة المجال الطيفي هي حجيرات امتصاص ذات ثخانة 1 سم وذات نوافذ من الزجاج أو من السيليكا silica. يمكن أيضاً أن تستعمل أطوال مسارات أخرى. يجب أن تكون الخلايا المستعملة لأجل محلول الاختبار والشاهد متوافقة، ويجب أنة يكون لها الامتراق (النفاذ) الطيفي نفسه عندما

تحتوي على المُذيب فقط. إذا لم تكن هذه هي الحالة، يجب أن تطبق تصحيحات ملائمة.

تعيير مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometer calibration

يجب أن يتم فحص مقاييس الطيف الضوئي بانتظام لأجل مضبوطية التعييرات calibrations وعندما يستعمل مصدر مستمر للطاقة المُشِعة، فيجب تعيير كلا من طول الموجة وتدريجات القياس الضوئي photometric scales؛ عندما يستعمل مصدر خطي طيفي spectral line، يجب تعيير سلّم تدريج القياس الضوئي فقط.

يملك العديد من مصادر الطاقة المشعة خطوطاً طيفية ذات شدة مناسبة، تأخذ مكاناً مناسباً على الطول المُنتقى من المجال الطيفي. القيم الدقيقة لموضع الخطوط المُميزة في قوس الكوارتز – الزئبق quartz-mercury arc هي 404.66,365.48,334.15, 313.16, 302.25, 253.7 و435.83 نانومتر. يمكن أيضاً أن يتم تعيير سلّم تدريج طول الموجة بوسائل مناسبة من المراشح الزجاجية التـي تملك أشرطة امتصاص عبر المناطق المرئية وفوق البنفسجية. لقد تم استعمال زجاج معياري يحتوي على الديديميوم didymium (مزيج من البراسيوديميوم parseodymium والنيوديميوم neodymium) بشكل واسع. يعد الزجاج الحاوي على الهوليوم holmium ممتازاً. القيم الدقيقة لموضع الأعاظم maxima المُميزة في مراشح زجاج الهوليوم هي 241.5±1، 287.5±1، 360.9±1 و536.2±3 نانومتر. يمكن الحصول على مراشح زجاج الهوليوم من بعض المُؤسسات الوطنية ومن مصادر تجارية. يجب أن يتم إنجاز فحص المُرشح غير المُجاز مقابل مرشح مجاز بشكل صحيح. يمكن أيضاً تعيير سلم تدريج طول الموجة باستعمال محلول بيركلورات الهوليوم holmium perchlorate TS. القيم الدقيقة لموضع الأعاظم المُميزة لهذا المحلول هي على النحو التالي: 241.15 نانومتر، 278.2 نانومتر، 361.5 نانومتر و536.3 نانومتر. يجب ملاحظة أن موضع الأعاظم المُميزة لمحاليل بيركلورات الهوليوم ومراشح زجاج الهوليوم يمكن أن تختلف بشكل طفيف.

لأجل تعيير سلم تدريج مقياس الضوء photometric scale يكون التحمل المسموح به عموماً ±1% من الماصية absorpitivity. يمكن استعمال محلول ثُنائي كرومات البوتاسيوم potassium dichromate TS لأجل فحص سلّم التدريج هذا. القيم الدقيقة للتماص absorbance وللانطفاء النوعي specific extinction لمحلول ثُنائي كرومات البوتاسيوم potassium dichromate الحاوي تماماً على 60.06 ملغ في 1000 مل من حمض السلفوريك sulfuric acid (0.005 مول/ل) VS في طول مسار امتصاص 1.000 سم والتحملات المسموح بها لأجل A معطاة أدناه:

طول الموجة wavelength	235 نانومتر (أصغري)	257 نانومتر (أعظمي)	313 نانومتر (أصغري)	350 نانومتر (أعظمي)
A	0.748	0.865	0.292	0.640
التحمل المسموح به permitted tolerance	0.756-0.740	0.874-0.856	0.295-0.289	0.646-0.634
$E^{1\%}_{1cm}$	124.54	144.02	48.62	106.56

يتوافر العديد من مراشح الزجاج اللاعضوي inorganic المعيارية ذات الامتراق (نفاذ) transmittance المعروف المُنتجة لفحص سلم تدريج قياس الضوء photometric scale أيضاً في بعض المعاهد الوطنية national institutions ومن مصادر تجارية ولكن يمكن أن تتطلب تعييراً دورياً periodic calibration.

تشغيل مقاييس الطيف الضوئي Operation of spectrophotometers

يتم التزود بالتعليمات المُفصلة حول تشغيل مقاييس الطيف الضوئي من قبل المُصنعين. ولإنجاز نتائج معتد بها ومصدوقة valid، يجب على مشغل مقياس الطيف الضوئي أن يكون واعياً لمحدوديات الجهاز ولمصادر الخطأ الكامنة والاختلافات. يجب يتم إتباع دليل التعليمات instruction manual بشكل وثيق على مثل هذه المواد كالعناية، التنظيف، وتعيير calibration الأداة، وتعليمات العمل. عندما تستعمل أدوات تسجيل الحُزمة المُزدوجة double-beam توضع الحجيرة (الخلية) الحاوية على المذيب فقط في الحُزمة المرجعية reference beam.

يجب أن توجه عناية خاصة لأجل نظافة حجيرات (خلايا) الامتصاص. عادة، بعد المُعالجة بسائل تنظيف ملائم، يجب أن تشطف الحجيرات بماء مقطر ومن ثم بمذيب عضوي طيّار لتعزيز التجفيف. يجب أن لا تترك المحاليل في الحجيرات زمناً أطول من الزمن الضروري لإنجاز القياس. عند التعامل بالحجيرات يجب اتخاذ حيطة خاصة بعدم لمس السطوح الخارجية التـي تمر من خلالها حزمة الضوء. عندما ينقل المذيب ومحلول الاختبار إلى الحجيرات، يجب أخذ الحيطة بعدم تلويث المحاليل للسطوح الخارجية.

مذيبات للاستخدام في منطقة الأشعة فوق البنفسجية solvents for use in the ultraviolet region

يعد العديد من المُذيبات مناسباً لأجل اختبارات المُقايسات باستعمال قياس الطيف الضوئي في المنطقة فوق البنفسجية. يمكن أن يستخدم لهذه الغاية الماء، الكحولات، الكلوروفورم، الهيدروكربونيات المُنخفضة lower hydrocarbons، الأثيرات، ومحاليل مخففة لهيدروكسيد الأمونيوم، هيدروكسيد الصوديوم، حمض السلفوريك وحمض الهيدروكلوريك. تختلف المُذيبات بحسب طول الموجة الأقصر التـي يمنع فيها تناقص الشفافية transparency من استعمالها. يجب اتخاذ الاحتياطات لاستعمال مذيبات خالية من المُلوثات الممتصة في المنطقة الطيفية المناسبة. تتوافر المُذيبات المُنقاة خصيصاً لأجل تعيينات قياس الطيف الضوئي تجارياً من مصادر متعددة ولكنها تتطلب أن تستعمل فقط عندما تكون المُميزات الطيفية للدرجة التحليلية العادية للمذيب غير كافية لأجل غايات خاصة.

يجب أن لا يزيد تماص حجيرة المُذيب ومحتوياتها عن 0.4 في كل 1 سم من طول المسار عندما يقاس بالرجوع إلى الهواء في طول الموجه نفسه. يجب أن يكون المُذيب في حجيرة المذيب من الوجيبة نفسها كالمُستخدم لتحضير المحلول ويجب أن يكون خالياً من التألق بطول موجة القياس. يجب أن يملك الإيثانول (~750 غ/ل)، الإيثانول منزوع الماء، الميثانول، والسيكلوهيكسان cyclohexane المُستعملة كمُذيبات تماصاً، مقاساً في حجيرة بثخانة 1 سم بطول موجة 240 نانومتر بالرجوع إلى الماء، لا يزيد عن 0. 10.

اختبارات الاستعراف في منطقة الأشعة فوق البنفسجية

Identification tests in the ultraviolet region

تحدد الأفرودات اختبارات كيفية qualitative تكتنف قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة البنفسجية لتعيين تركيز المحلول وطول المسار. في مثل هذه الاختبارات يكون استعمال أداة تسجيل أكثر ملائمة. إذا كانت الشروط المُبينة غير ملائمة لأجل أداة خاصة، يجب أن يكون ثخن المحلول مختلفاً وليس التركيز.

تتطلب بعض اختبارات الاستعراف المُكْتِنفَة لقياس الطيف الضوئي استعمال مواد مرجعية، عموماً المادة المرجعية الكيميائية الدولية International Chemical Reference Substance. يجب أن تكون المادة المرجعية عندئذ محضرة ومقيسة بشكل متواقت تحت شروط متماثلة لأجل كافة الغايات العملية مع تلك المُستعملة لأجل مادة الاختبار. ما لم يعين بطريقة أُخرى في الأفردوة، في تحضير محلول المادة المرجعية، يجب أن يكون المحلول محضراً وفقاً للتركيز المرغوب تقريباً (يعنـي ذلك ضمن 10% من القيمة). تتضمن الشروط المتماثلة لأجل القياس كلاً مما يلي: وضع طول الموجة، إحكام عرض الشق، موضعة الحجيرة، وتصحيح مستويات الامتراق (النفاذ) transmittance.

الأسلوب المفيد لأجل اختبارات الاستعراف في منطقة الأشعة فوق البنفسجية يكون بتحصيل نسبة قيم التماص في طول موجتين أعظميتين اثنتين. يصغر هذا الإجراء تأثير الاختلافات الأدواتية على الاختبار ويجنب الحاجة للمادة المرجعية.

التعيينات الكمية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية

Quantitative determinations in the ultraviolet region

عادة ما تطلب مقايسات قياس الطيف الضوئي لأجل مقارنة التماص الناتج من محلول مادة الاختبار، المحضر كما هو معين في الأفرودة، مع تماص محلول المادة المرجعية. في مثل الحالات تتم إجراءات قياس الطيف الضوئي أولاً بالمحلول المُحضر من المادة المرجعية وثانياً بالمحلول المُحضر من المادة المُراد فحصها. يتم إنجاز الإجراء الثانـي بالسرعة الممكنة بعد الإجراء الأول، باستعمال الشروط التجريبية نفسها.

عادة ما يتم إنجاز مقايسات الطيف الضوئي عند ذُروة الامتصاص الطيفي للمركب ذي العلاقة. تعطي الأفرودات طول الموجة المقبول أصلاً لأجل ذروة الامتصاص للمادة ذات العلاقة. إنه لمن المعروف أنه يمكن لمقاييس الطيف الضوئي المختلفة إظهار تغيرات أصغرية في طول الموجة الظاهر لهذه الذروة. تتطلب متطلبات المُمارسة الجيدة المُستعملة أنه يمكن استعمال طول موجة الذروة الفعلي الموجود في الأداة الفردية، بدلاً من طول الموجة النوعي المُعطى في الأفرودة، شرط أن لا يختلف طوليّ الموجتين عن بعضهما بأكثر ±0.5 نانومتر في المجال 240-280 نانومتر، وبأكثر من ±1 نانومتر في المجال 280-320 نانومتر، وبأكثر من ±2 نانومتر فوق 320 نانومتر. إذا كان الفرق أكبر من ذلك، يمكن أن يوصى بإعادة تعيير الأداة.

يجب أن يتم تحضير وقياس محلول المادة المرجعية، عموماً المادة المرجعية الكيميائية الدولية International

Chemical Reference Substance، بالطريقة نفسها كما هو موصوف لأجل "اختبارات الاستعراف في منطقة الأشعة فوق البنفسجية Identification tests in the ultraviolet region". يجب أن يتم إجراء الحسابات بحسب مقدار المادة الموزون بدقة، وإذا لم تكن المادة المرجعية المستعملة مجففة مسبقاً، بحسب الأساس الجاف أو اللاّمائي. تشير التعليمات النوعية في الأفرودات الفردية إلى الطريقة التـي يجب أن يتم بحسبها تجفيف المادة أو معالجتها قبل الاستعمال. يجب إتباع هذه التعليمات ما لم يعين بطريقة أخرى في الاختبار الفردي أو المُقايسة، أو في التوسيم labeling.

بغية ضمان إن الشروط المستعملة هي الملائمة يمكن أيضاً أن تعين الأفرودة قيمة تماص طبقة بثخانة 1 سم من مادة الاختبار. في الحالة يعتبر التعيين المُنجز ل الاختبار مصدوقاً عندما تكون قيمة التماص المُلاحظة ضمن ل ن م المُعي في الأفرودة.

و s ل العملي الكمي، ت nل أداة فَرس كهي i m ل متواتر ا ت ل ا ة تسجيل ج ه ص ال صص ة التماص في ل ة له او و س ا تن التـ ات ية ججاق 2 ز ر. ب ء ت ة في ع ا ة ا ل ج 2 ، ب ة ت ير ، ى ، ي ا ة نتروجين، استـ مـ ل و ا ال م ي ت ة ة س الطيف ضوئي، ل ي رت شف في ة ة.

د والتماص في الامتلأص ي ب ن ن ض شق s صغيراً له ة ع تخدم فخ لأض ج ط سكـ ا و لا ف ي س تماص ا م ل ئ ل معي ب ر ذ ش أو ي يجكة إحـ بون ن ض ي إتض ة اله ث لا لؤ ي دائماً لن ض في عـد ة ص ي أ ب د ن ن ه م ت ب ح ، في ض ق ت 0 م ن ط ر ـ م ستـ ت جد ت أ رم ي ذي ن ن ي ح في تل ا ته و تم ي ل بدلاً ن ك ج r ا لـ ح ا ر ي ه ب مـ aضير ص ة t ة الكيميائية ة i n I ع ن ل % ي ت ن جس ي له ل لهُ ة. نأ و ق ، ي من ن يطاب التـ د في له يسة لـ ى س ستس ، ثم ت حب أ له ة.ق بعرن يتم ق ن ي ي ت ا ة ل وج ئ ،دض م ا مي ي ع ز د و ت ة ن ف في ة ب l ا c i

c e

التعيينات الكمية في منطقة الأشعة المرئية Quantitative determinations in the visible region

عادة ما تطلب مقايسات قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة المرئية، كما هو الحال في منطقة الأشعة البنفسجية، لأجل المُقارنة المتواقتة للتماص الناتج بمقايسة المُستحضر مع ذلك الناتج عن المستحضر المعياري الحاوي على ما يقارب الكمية نفسها من المادة المرجعية.

لأجل مقايسات قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة المرئية يجب أن يتم إتباع التوصيات المُعطاة تحت عنوان "التعيينات الكمية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية Quantitative determinations in the ultraviolet region"، متضمنة تلك المتعلقة باستعمال المنحنيات المعيارية، مع التعديلات المناسبة، حيث يكون ذلك ضرورياً. في هذه المنطقة، يجب أن لا تختلف أطوال الأمواج المستخدمة بأكثر من 5 نانومتر عن تلك المُعينة في الأفرودة الفردية.

قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة تحت الحمراء

SPECTROPHOTOMETRY IN THE INFRARED REGION

تغطي منطقة الأشعة تحت الحمراء للطيف الكهرطيسي electromagnetic spectrum المُستعمل في التحاليل الصيدلانية المجال 4000-250 سم$^{-1}$ (2.5-40 مكرومتر)[1].

تستعمل قياسات قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة تحت الحمراء بشكل رئيسي كاختبار استعراف. يكون طيف تحت الحمراء فريداً لأي مركب كيميائي معطى ما عدا المُصاوغات البصرية optical isomers، التـي لها أطياف متماثلة في المحلول. يمكن، مع ذلك، أن يكون تعدد الأشكال Polymorphism وغيرها من العوامل، مثل الاختلافات في حجم البلورات وتوجهها، إجراء الطحن، وإمكانية تشكل الهيدرات مسؤولاً عن الفرق في طيف تحت الحمراء للمركب المُعطى في الحالة الصلبة. عادة لا يكون طيف الأشعة تحت الحمراء متاثراً كثيراً بوجود كميات صغيرة من الشوائب (حتـى نسب مئوية مختلفة) في المادة المُختبرة. لأجل غايات الاستعراف يمكن مقارنة الطيف مع ذلك الطيف العائد للمادة المرجعية، المُحضر بالتزامن أو مع طيف مرجعي معياري.

مصطلحات *طيف الامتصاص absorption spectrum*، *التماص absorbance*، *الامتراق (النفاذ) transmittance*، *الماصية absorpitivity*، *والانطفاء النوعي specific extinction*، موصوفة في "قياس الطيف الضوئي في منطقتـي الأشعة المرئية وفوق البنفسجية Spectrophotometry in the visible and ultraviolet regions" (انظر الصفحة 24).

الجهاز Apparatus

تكون مقاييس الطيف الضوئي لمنطقة الأشعة تحت الحمراء مشابهة أساساً لتلك المُستعملة لتلك المستخدمة لأجل

[1] القيم المعطاة ضمن قوسين هي أطوال الأمواج Wavelengths؛ القيم السابقة هي عدد الأمواج wavelengths، التـي هي مقلوبات لأطـوال الأمواج.

منطقة ـي الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف، ولكنها يمكن أن تختلف بحسب مصادر الطاقة، المواد البصرية optical materials، وجهائز الكشف detection devices. أكثر من ذلك، يمكن في بعض الأدوات أن يتوضع مستوحِد اللون monochromator بين مادة الاختبار والمكشاف detector.

يجب أن تعمل مقاييس الطيف الضوئي المُناسبة للاستعمال لأجل اختبارات الاستعراف في المجال 4000-670سم$^{-1}$ (2.5-15 مكرومتر) ويجب أن تفحص بشكل متواتر لضمان أنها تلبـي معايير الإنجاز الموضوعة من قبل مصنعي الأداة، متضمنة معولية reliability تدريجات طول الموجة التـي يجب أن تفحص باستعمال فِلم عديد الستيرين polystyrene film.

لأجل استعمال طريقة الانعكاس الكُلي المُوهن attenuated total reflectance technique، يجب أن تكون الأداة مزودة بمرتكز attachment مناسب، الذي يمكن أن يكون مفرد الانعكاس single-reflection أو متعدد الانعكاس. يتكون المُرتكز من عنصر عاكس وسِنادة مناسبة تسمح بارتصافه alignment في مقياس الطيف الضوئي لأجل الانتقال (النفاذ) الأعظم maximum transmission.

استعمال المذيبات Use of solvents

يجب أن لا يؤثر المُذيب المُستعمل في قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة الحمراء على المادة، عادة كلوريد الصوديوم، الذي تصنع منه الحجيرة (الخلية).

لا يوجد مذيب ذو ثخانة كبيرة يكون شفافاً كلياً عبر طيف الأشعة تحت الحمراء. يعد رباعي كلوريد الكربون carbon tetrachloride R شفافاً عملياً (حتـى ثخانة 1 ملم) من 4000 إلى 1700سم$^{-1}$ (2.5 إلى 6 مكرومتر). يعد الكلوروفورم R، ثُنائي كلور ميثان R، وثُنائي بروموميثان R أيضاً مذيبات مفيدة. ويعد ثُنائي سلفيد الكربون IR (حتـى ثخانة 1 ملم) مناسباً كمذيب في المنطقة 250 سم$^{-1}$ (40 مكرومتر، ما عدا المناطق 2400 - 2000 سم$^{-1}$ (4.2 - 5.0 مكرومتر) و1800 - 1300سم$^{-1}$ (5.5 - 7.5 مكرومتر)، حيث يكون له امتصاص قوي. يجب أن يلاحظ أيضاً امتصاصه الضعيف في المنطقة 875 - 845سم$^{-1}$ (11.4 - 11.8مكرومتر). للمذيبات الأخرى مناطق ضيقة نسبياً من الشفافية transparency.

تحضير المادة لأجل الاختبار Preparation of the substance to be tested

لأجل تعيين طيف امتصاص تحت الحمراء للمادة، يجب أن تحضر الأخيرة بشكل مناسب. يمكن اختبار المواد السائلة مباشرة أو في محلول مناسب. لأجل المواد الصلبة، تتضمن طريقة التحضير المألوفة بعثرة المسحوق الناعم للنموذج الصلب في زيت معدنـي mineral oil، أو يتم تضمينها في قرص شفاف أو حبيبة يتم الحصول عليها بالمزج الضميم مع هاليد البوتاسيوم potassium halide المجفف مسبقاً ويضغط المزيج في القالب، أو يحضر محلول في مذيب مناسب. تم وصف تحضير المادة لأجل طريقة الانعكاس الكُلي المُوهن attenuated total reflectance technique

بشكل منفصل.

يمكن استعمال الإجراءات التالية لأجل تحضير المادة:

الطريقة Method 1. يستعمل فِلم شعري capillary film من السائل ويوضع بين صفيحتين اثنتين من كلوريد الصوديوم أو تملأ الحجيرة (الخلية) بثخانة مناسبة.

الطريقة Method 2. تسحن كمية صغيرة من المادة مع أصغر مقدار من زيت معدنـي مناسب أو مع سائل آخر مناسب ليعطي عجينة ملساء، كريمية اللون؛ غالباً ما يكون 2-5 ملغ من المادة المُراد اختبارها كافياً لتحضير ملّ mull مقبول، الذي يجب أن يكون نصف شفّاف semi-transparent للضوء. يضغط جزء من المُلّ بين صفحيتين اثنتين من كلوريد الصوديوم أو صفائح مناسبة أخرى.

الطريقة Method 3. تسحن المادة الصلبة مع مسحوق ناعم لهاليد البوتاسيوم potassium halide الجاف (بروميد البوتاسيوم IR، كلوريد البوتاسيوم IR)؛ يجب أن تكون نسبة المادة إلى الهاليد قُرابة 1 إلى 200–، على سبيل المثال، 1.5 ملغ في 300 ملغ من الهاليد – في حالة الأدوات الموشورية prism instruments، وقُرابة 1 إلى 300 – على سبيل المثال، 1.0 ملغ في 300 ملغ من الهاليد halide – في حالة الأدوات الحَزيزة (الشبكية) grating. يجب أن يكون المقدار المأخوذ بحيث يكون وزن المادة في باحة القرص قُرابة 5-15 مكروغرام في كل ملم^2، يختلف باختلاف الوزن الجزيئي ولبعض الدرجة باختلاف نمط الجهاز المُستعمل. يدخل جزء من المزيج في قالب خاص ويعرض تحت الخلاء إلى ضغط مرتفع. القوالب التجارية متوافرة ويجب أن تتبع تعليمات المُصنعين. يرسى القرص الناتج في حامل مناسب. يمكن أن تؤدي عوامل مختلفة، على سبيل المثال، سحق غير كافٍ أو مفرط، نداوة أو شوائب أخرى في حامل الهاليد، إلى أقراص غير مقبولة. ما لم توجد صعوبات خاصة في التحضير، يجب أن يرفض القرص إذا أظهرت المُعاينة البصرية نقصاً في التجانس أو إذا كان الامتراق (النفاذ) transmission في قُرابة 2000سم$^{-1}$ (5 مكرومتر) في غياب شريط الامتصاص النوعي specific absorption أقل من 75% دون المُعاوضة compensation.

الطريقة Method 4. يحضر محلول من المادة السائلة أو الصلبة في مذيب مناسب ويختار التركيز وثخانة الحجيرة (الخلية) ليعطي طيفاً مقبولاً في مجال واسع وكاف من طول الموجة.

الاستعراف بواسطة المادة المرجعية Identification by reference substance

تحضر المادة قيد الفحص والمادة المرجعية بالطريقة نفسها، ويسجل طيف كل منهما في قُرابة 4000 إلى 670سم$^{-1}$ (2.5 مكرومتر إلى 15 مكرومتر) على مقياس الطيف الضوئي تحت الحمراء. يجب أن تكون المادة بتركيز بحيث تصل الذُروة الأقوى المَعزوة إلى المادة إلى ما بين 5% و2% من الشفَافية transmittance.

إذا كانت وضعيات أعاظم التماص للمادة قيد الفحص وشداتها النسبية غير متطابقة مع تلك التـي للطيف العائد

للمادة المرجعية في حالة المنحنيات المُستحصلة بالطريقتين 2 أو3، يمكن أن يعود ذلك إلى اختلافات في الشكل البلوري. عندما يشتبه بمثل هذه الصعوبات، يجب أن تفحص المادة، إذا كان ذلك ممكناً، في المحلول. إذا لم يكن الفحص في المحلول قابلاً للتطبيق، يجب إجراء محاولات للحصول، بإعادة البلورة، على المادة المرجعية وعلى المادة قيد الفحص بالشكل البلوري نفسه.

إذا تداخل طيف الزيت المعدنـي mineral oil المُستعمل في الطريقة 2 مع مناطق معينة، يمكن أن يحضر مبعثَر إضافي للمادة في وسط مثل الزيت الهيدروكربونـي المُفَلْور fluorinated hydrocarbon oil أو سداسي كلور البوتاديين hexachlorobutadine ويظهر الطيف المُسجل في المناطق حيث يوجد الزيت المعدنـي امتصاصاً قوياً.

الاستعراف بواسطة الطيف المرجعي Identification by reference spectrum

تحضر المادة المُراد فحصها بدقة كما هو موصوف في كُتيب الملاحظات المرافق للطيف المرجعي الدولي International Reference Spectrum ويسجل الطيف من قُرابة 4000 إلى 670سم$^{-1}$ (2.5 إلى 15 مكرومتر) باستعمال أداة تم فحصها بشكل متواتر لضمان أنها تلبـي معايير الإنجاز المُعد من قبل المُصنع. لأجل السماح لفرق ممكن في تعيير طول الموجة بين الأداة التـي استحصل بواسطتها الطيف المرجعي الدولي International Reference Spectrum والتـي يجب أن يسجل بها طيف المادة، تكون أعظميات التماص المرجعي reference absorbance maxima لطَيف عديد الستيرين polystyrene متراكبةً superimposed على الطيف المرجعي الدولي International Reference Spectrum عند قُرابة 2851سم$^{-1}$ (3.51 مكرومتر)، 1601 سم$^{-1}$ (6.25 مكرومتر) و1028سم$^{-1}$ (9.73 مكرومتر). وبشكل مشابه يجب أن تتراكب الأعاظم المرجعية على طيف المادة.

وعند أخذ أعاظم عديد الستيرين هذه بالحُسبان، يمكن اعتبار الاستعراف إيجابياً إذا كانت أعاظم التماص الرئيسية في طيف المادة المُراد اختبارها متوائمة مع الأعاظم الموافقة في الطيف المرجعي الدولي International Reference Spectrum ذي العلاقة. عند مقارنة الطيفين، يجب توخي العناية للسماح بإمكانية وجود الفروق في قُدرة المَيز resolving power بين الأداة التـي حضر بواسطتها الطيف المرجعي الدولي والأداة المُستخدمة لفحص المادة. يجب أن يستعمل الطيف المرجعي الدولي لعديد الستيرين الذي سجل على الأداة نفسها كالذي لمجموعة الأطياف المرجعية الدولية International Reference Spectra لأجل تقييم هذه الفروق. يجب ملاحظة أن الاختلاف الأكبر العائد إلى الفروق في قُدرة المَيز يمكن أن يحدث في المنطقة بين 4000 و2000 سم$^{-1}$ (2.5 و5 مكرومتر).

طريقة الانعكاس الكلي المُوهن Attenuated total reflectance technique

بغية تعيين طيف الامتصاص تحت الحمراء لمادة ما بواسطة طريقة الانعكاس الكلي المُوهن عادة ما يتوجب أن تكون المادة الصلبة مسحوقة بنعومة. ثم يمكن استعمال المسحوق إما مكدساً بشكل مباشر مقابل موشور المُرتكز أو شريط لاصق لتيسير التماس. تفرش المادة المسحوقة على الجانب اللاصق من الشريط اللاصق لتشكيل طبقة شافة

translucent تقريباً ويضغط الشريط على العنصر العاكس، على الجانب مع مسحوق في التماس. بعد ذلك، إما أن تلصق الصفيحة المُساعدة أو يطبق ضغط معتدل بملقاط مناسب مدة 1-2 دقيقة. أخيراً، يوضع العنصر العاكس في الحامل. وبشكل مفضل يجب أن يحتوي الشريط المُستعمل في الإجراء على لاصق مطاطي rubber طبيعي. في حالة بعض المواد البلاستيكية plastic materials يمكن وضعها مباشرة على العنصر العاكس reflecting element.

يجب أن يكون الارتصاف الصحيح proper alignment للمرتكز attachment في الجهاز مراقباً بعناية.

قياس طيف الامتصاص الذري ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

يعد قياس طيف الامتصاص الذري اللهبـي، أو قياس طيف الامتصاص اللهبـي، هو الإجراء الذي من خلاله تمتص الذرات أو الأيونات أو المعقدات الأيونية لعنصر ما، بعد إرذاذها إلى حالة قاعدية ground state في اللهب، الضوء في طول موجة مميز لذلك العنصر.

إذا حدثت عملية الامتصاص في اللهب تحت شروط متناتجة، فيكون التماص (مقلوب لوغارثم الامتراق) متناسباً مع عدد الذرات الماصة. وعلى هذا الأساس، قد تنشأ منحنيات التعيير لتسمح بتقييم قيم الامتصاص المجهولة بدلالة تركيز العنصر في المحلول.

قد يلاحظ أنه إلى جانب قياس طيف الامتصاص الذري اللهبـي ، فإن الطرق اللالهبية flamless لقياس طيف الامتصاص الذري قد تطورت أيضاً.

الجهاز Apparatus

يتكون مقياس طيف الامتصاص الذري اللهبـي من مصدر إصدار يقدم خطاً طيفياً spectral line للعنصر المطلوب تعيينه، نظام مِلْهب – رذاذة nebulizer-burner system لأجل إدخال محلول العينة إلى اللهب، ونظام مِكشاف.

عادة ما يكون مصدر الإصدار مصباحاً تفريغاً مهبطياً مجوفاً hollow-cathod، يصمم المَهبط فيه لُيصدر الإشعاع المرغوب عندما يثار. بما أن الإشعاع الذي سوف يمتص من العنصر في محلول الاختبار هو عادة طول الموجة نفسه كالذي لخط إصداره، فإن العنصر في مصباح المهبط – المجوف سوف يكون نفسه كالعنصر الذي سوف يتم تعينه. وبشكل عام، يستعمل مصباح مختلف لكل عنصر؛ مع ذلك، تكون بعض تواليف العنصر متوافقة مع المصابيح المفردة المتوافرة تجارياً في الوقت الحالي.

يدخِل نظام مِلْهب – رذاذة محلول الاختبار إلى اللهب والذي يوفر عادة عن طريق أسيتيلين – هواء أو هيدروجين – هواء. يكون اللهب، في الواقع، عبارة عن حجيرة العينة المُسخنة.

يتركب جهاز المِكْشاف المستعمل لكي يقرأ الإشارة من الحجيرة من جهيزة مبعِثرة بصرية، مثل مستوحد اللون

monochromator أو مرشح لأجل عزل خط الرنين للعنصر، ومِكْشاف إشعاع، مثل نظام عرض ومضخم ضوئي ليشير إلى التماص. قد يلغي الإشعاع المتداخل الناتج من اللهب أثناء الاحتراق باستعمال إشارة مصباح من مصدر مجزأ بتواتر محدد. يجب أن يحول المكشاف عندئذ إلى تواتر التيار المتناوب بحيث تلغى إشارة التيار المباشر الناجمة من اللهب. ولذلك فإن مثل نظام الكشف هذا يقرأ فقط التبدل في الإشارة من مصدر المهبط المجوف، والذي يكون متناسباً مع عدد الذرات التـي سوف تعين في المادة.

استعمال المذيبات Use of solvents

المذيب المثالي هو الذي يتداخل بحد أصغري في عمليات الامتصاص أو الإصدار وهو ذلك الذي ينتِج ذرات متعادلة في اللهب. إذا كان هناك فرق كبير بين التوتر السطحي أو اللزوجة للمادة وذلك الذي للمحلول المرجعي، فإن المحاليل سوف ترشف (تشفط) أو ترذ بمعدلات مختلفة، مسببة فروقاً كبيرة في الإشارات المُحدثَة. يؤثر تركيز الحمض للمحاليل أيضاً في عملية الامتصاص. ولذلك، فإن المذيب المستعمل في تحضير محلول الاختبار وذلك المستعمل لأجل المحلول المرجعي يجب أن يكون إما هو نفسه أو أن يكونا متشابهين قدر الإمكان في هذه المجالات، ويجب أن يعطي محاليلاً تشفط بسهولة عن طريق أنبوب الشفاطة – الملهب burner-aspirator. عندما توجد جسيمات صلبة في المحاليل فإنها قد تعطي زيادة في التداخل ولأجل هذا السبب فإن المحتوى الصلب للمحاليل يجب أن يكون أقل من 2% كلما كان ذلك ممكناً.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يحضر ليس أقل من 3 محاليل مرجعية من العنصر المطلوب تعيينه بتراكيز تغطي المجال الموصى به من قبل المُصنعين للعنصر وللأداة المستعملة. يجب أن يضاف أي كاشف يستعمل في تحضير محلول من المادة المختبرة إلى المحاليل المرجعية بالتركيز نفسه.

لأجل القياس على أدوات معيرة للامتراق (النفاذ)، يرذ الماء على اللهب وتعدل القراءة على سلّم التدريج الكامل؛ لا يتطلب هذا النمط من الأداة أية تعديلات أخرى. يرجع إلى تعليمات المُصنعين لأجل الأدوات المعيرة للامتصاص. يرذ كل محلول مرجعي 3 مرات على اللهب، وتسجل القراءة الثابتة الناتجة ويغسل الجهاز كاملاً بالماء بعد كل عملية رذ. يحضر منحنـى التعيير عن طريق اختطاط متوسط كل مجموعة من القراءات الثلاثة مقابل التركيز.

يحضر محلول من المادة المفحوصة كما هو معين في الأفرودة لكن يعدل تركيز العنصر الذي سوف يتم تعيينه، إذا كان ذلك ضرورياً، وبالتالي فإنه يقع ضمن مجال التركيز الموصى به للأداة المستعملة. يرذ المحلول على اللهب 3 مرات، تسجل القراءات ويغسل الجهاز كاملاً بالماء بعد كل عملية رذ. يستعمل متوسط القراءات لتعيين تركيز العنصر من منحنـى التعيير.

قياس الطيف الضوئي التألقي FLUORESCENCE SPECTROPHOTOMETRY

قياس الطيف الضوئي التألقي هو قياس للتألق، بمعنـى، اللمعان الضوئي، الصادر من المادة عندما تعرض للأشعة فوق البنفسجية أو المرئية أو أي إشعاع كهرطيسي أخر. وبشكل عام، يكون الضوء الصادر من المحاليل المتألقة بشدة عظمى عند طول موجة أطول من ذلك الذي لشريط الامتصاص الذي يسبب الاستثارة، عادة بمقدار 20 أو 30 نانومتر.

تعد شدة الضوء الصادر من المحلول المتألق، في ظروف محددة، تابعاً بسيطاً لتركيز المادة الذائبة ويمكن، لذلك، أن تستعمل لأجل التحليل. إنه لمن الصعب، مع ذلك، أن تقاس شدة التألق المطلقة، فتجرى القياسات عادة بالرجوع إلى تخفيفات dilutions المادة المرجعية المنتقاة بشكل صحيح.

وهكذا فالمخطط العام في تنظير طيف التألق هو الإثارة بواسطة إشعاع عند طول موجة الإمتصاص الأعظمي، وقياس أو مقارنة شدة الضوء المتألّق مع تلك التـي للمحلول المرجعي. يجب أن يكون الضوء المتألق خالياً تماماً من ضوء وارد مشتت.

مصطلحات Terms

شدة التألق Fluorescence intensity هي تعبير تجريبـي عن نشاط التألق، تعطى عادة بدلالة وحدات اعتباطية متناسبة مع استجابة المِكْشاف.

طيف إصدار التألق Fluorescence emission spectrum. هو العلاقة بين شدة الإشعاع الصادر وطول الموجة ويمثل دائماً في شكل مخططي.

طيف استثارة التألق fluorescence excitation spectrum. هو العلاقة بين الشدة العظمى للإشعاع الصادر من المادة المنشطة وطول موجة الإشعاع الوارد ويمثل دائماً في شكل مخططي.

الجهاز Apparatus

يمكن أن يجرى قياس شدة التألق بمقياس تألق مرشح بسيط (أحياناً يستعمل مصطلح مقياس التألق fluorometer). تتكون مثل هذه الأداة من مصدر إشعاع، مرشح أولي، حجيرة عينة، مرشح ثانوي، ونظام كشف التألّق.

في معظم مقاييس التألّق، يوضع المكشاف على محور بدرجة 90° نسبة لذلك الذي لحزمة الورود incident beam. تسمح هندسة الزاوية القائمة هذه للإشعاع الوارد أن يمر عبر محلول الاختبار دون تلويث الإشارة الناتجة المتلقاة بمكشاف التألق. مع ذلك، يتلقى المكشاف بشكل محتوم بعضاً من الإشعاع الوارد كنتيجة لخواص التشتت المتأصلة للمحاليل نفسها، أو إذا ما وجد غبار أو جسيمات صلبة. تستعمل المراشح للتخلص من هذا التشتت المتبقي.

ينتقي المرشح الأولي إشعاعاً بطول موجة قصيرة قادراً على تسبب استثارة للمادة المختبرة، بينما يكون المُرشح

الثانوي مرشحاً قاطعاً حاداً يسمح للتألق ذي طول الموجة الأطول ليمرق لكن يحصِر الإشعاع المُثار المُشتت.

تستخدم معظم مقاييس التألّق أنابيب تضخيم للضوء كمكاشِف؛ تتوافر أنماط متعددة، كلٌ له ميزات خاصة فيما يتعلق بالمنطقة الطيفية ذات الحساسية العظمى، والكسب، والضجيج الكهربائي. تقرأ، بعد تضخيم التيار الضوئي، قيمته إبصارياً على جهيزة قياس أو مسجل.

يختلف مقياس الطيف الضوئي التألقي عن مقياس التألق المُرشح في أن مستوحدات اللون تحل محل المراشح، إما للموشور أو للنمط الشبكي. لأجل غايات تحليلة، يتفوق مقياس الطيف التألقي على مقياس التألق المُرشح فيما يتعلق بانتقائية طول الموجة، المرونة، والملاءمة.

يستخدم العديد من مصادر الإشعاع في مقاييس التألّق ومقاييس الطيف الضوئي التألقي. وتعد مصابيح الزئبق ثابتة نسبياً وتصدر طاقة في أطوال أمواج منعزلة، بشكل رئيسي. تقدم مصابيح التنغستين tungsten طاقة مستمرة في المنطقة المرئية. يستعمل عادة مصباح قوس الزينون xenon arc العالي الضغط في مقاييس الطيف الضوئي التألّقي لأنها تملك طاقة مستمرة تمتد من الأشعة فوق البنفسجية إلى تحت الحمراء.

تجهز مستوحدات اللون في مقاييس الطيف الضوئي التألقي بالفلعات (الشقوق) slits. توفر الفَلْعة الضيقة ميزاً رفيعاً high resolution ونقاوة طيفية، بينما تخسر الفلعة العريضة هذه الميزات لصالح الشدة العالية. يحدد اختيار عرض الفلعة بحسب فاصل طول الموجة بين الإشعاع الوارد والإشعاع الصادر، وكذلك بحسب درجة الحساسية المطلوبة.

قد تكون الحجيرات (الخلايا) المستعملة في قياسات التألق مستطيلة مشابهة لتلك المستعملة في مقاييس طيف الامتصاص الضوئي، ما عدا أن تكون مصقولة على الجوانب العمودية الأربعة وفي القاع، أو قد تستعمل حجيرات على شكل أنابيب مدورة مع قاع مسطح مصقول. الحجم المناسب هو 2-3 مل، لكن بعض الأدوات يمكن أن تناسبها حجيرات صغيرة تستوعب 0.1-0.3 مل، أو أنبوباً شعرياً يستوعب محلولاً أقل.

التقييس Standardization

يجب أن تقيس مقاييس الطيف الضوئي التألقي ومقاييس التألق يومياً بحامل تألق fluorophore ثابت لضمان تناتجية صحيحة للاستجابة. تعزى التبدلات إلى المتغيرات الأدواتية مثل الفروق في شدة المصباح وحساسية المضخم الضوئي. قد يكون حامل التألق fluorophore عينة نقية من المادة المتألّقة التـي تخضع للاختبار أو مادة متألقة أخرى منقاة مسبقاً تملك أشرطة امتصاص وتألق مشابهة لتلك التـي لمادة الاختبار. يعد الكينين quinine في محلول مخفف من حمض السلفوريك غالباً حامل تألق ملائم للتألّق الأزرق، وفلوريسئين الصوديوم sodium fluorescein للتألّق الأخضر، والرودامين rhodomine للتألّق الأحمر.

تعيير سلم تدريج طول الموجة Calibration of the wavelength scale

يجب أن تعيير سلم تدريج (تدريجات) طول الموجة لمقياس الطيف الضوئي التألّقي دورياً.

تحضير المحلول Preparation of solution

يجب أن ينتقى المذيب المستعمل للقياس بشكل صحيح. قد يؤثر المذيب نفسه ونقاوته ودرجة الباهاء بشكل ملحوظ في الشدة والتوزع الطيفي للتألق.

تكون المحاليل المحضرة لأجل مقياس الطيف الضوئي التألقي بتراكيز أقل بمقدار 10 إلى 100 مرة من المحاليل المستعملة في مقياس طيف الامتصاص الضوئي. في التطبيقات التحليلة، من الضروري أن تكون شدة التألق مرتبطة خطياً مع التركيز في المجال المستعمل للقياسات؛ لكن إذا كان المحلول مركزاً بشدة، فإن جزءاً كبيراً من الضوء الوارد يمتص من المادة القريبة من سطح الحجيرة (الخلية)، وبالتالي ينتج انخفاضاً في الضوء الواصل للمركز. وهذا يعنـي أن المادة نفسها تعمل "كمرشح داخلي inner fulter" لحسن الحظ، إن مقياس الطيف الضوئي التألقي هو طريقة حساسية جداً أصلاً، والتراكيز المستعملة عادة من 5-10-7-10 مول/ل.

بسبب المجال الضيق جداً عادة والذي يكون ضمنه التألق متناسباً مع تركيز المادة المتألقة، فإن النسبة $(c-d)/(a-b)$، حيث a هي قراءة شدة التألق للمادة المرجعية، b هي القراءة للشاهد الموافق، c هي قراءة شدة التألق للمادة المختبرة، وd هي القراءة للشاهد الموافق، يجب أن لا تكون أقل من 0.40 ولا تزيد عن 2.50. عندئذ من الضروري أن يصنع منحنـى عمل لشدة التألق مصححاً لأجل شاهد المذيب solvent blank مقابل التركيز.

طريقة القياس Measurement technique

تعد قياسات التألّق حساسة لوجود الجسيمات الصلبة في محلول الاختبار. قد تنقص مثل هذه الشوائب شدة الحزمة المثيرة exciting beam أو تعطي قراءات عالية مضللة بسبب الانعكاسات المتعددة في الحجيرة (الخلية). وهكذا، فإنه من الحكمة التخلص من الجسيمات الصلبة بالتنبيذ؛ يمكن أيضاً استعمال الترشيح، لكن قد تحوي بعض أوراق الترشيح شوائب متألقة.

يملك الأكسجين الذائب في المذيب أثر استخماد قوي. وبالتالي تزداد شدة التألّق باستعمال إجراء إزالة الغاز، مثل إدخال فقاعات النتروجين أو أي غاز خامل آخر عبر محلول الاختبار.

يعد تنظيم درجة الحرارة هاماً أيضاً في مقياس الطيف الضوئي التألقي. ولأجل بعض المواد، قد تنخفض كفاءة التألق بمقدار 1-2% لكل 1 درجة ارتفاع في درجة الحرارة. في حالات كهذه، إذا كانت الدقة الأعظمية مرغوبة، فتعد حجيرات العينة ذات درجة الحرارة المضبطة أساسية. لأجل التحليل الروتيين، قد يكون كافياً إجراء القياسات بسرعة كافية وبالتالي لا يسخن محلول الاختبار إلا قليلاً عند التعرض لمصدر ضوء شديد.

يعد العديد من مركبات التألق حساسة للضوء. عندما تتعرض هذه المركبات في مقياس الطيف الضوئي التألقي، فقد يحدث لها تدرك ضوئي إلى منتوجات أكثر أو أقل تألقاً. يمكن كشف مثل هذه الآثار عن طريق استجابة المكشاف فيما يتعلق مع الزمن، وقد تخفض عن طريق توهين مصدر الضوء بالمراشح أو المناخل.

قياس العكر وقياس الكدر TURBIDIMETRY AND NEPHELOMETRY

يعد قياس العكر قياساً لدرجة التوهين لحزمة الإشعاع الواردة على جسيمات معلقة في وسط ما، إذ يجرى القياس في حزمة أشعة مارقة مباشرة. قد يجرى القياس بمقياس ضوئي ذي مرشح كهرضوئي معياري أو بمقياس طيف ضوئي ذي إضاءة في طول موجة مناسب.

يعد قياس الكدر قياساً لضوء متشتت بواسطة جسيمات صلبة، يجرى القياس عادة عمودياً على حزمة الأشعة الواردة.

قد يكون قياس العكر أو قياس الكدر مفيداً لأجل قياس الرسابات المتشكلة من التآثر لمحاليل مخففة جداً للكواشف، أو أية مادة جسيمائية، مثل مستعلقات الخلايا الجرثومية. بسبب هذا فقد يمكن الوصول إلى نتائج متناسقة، ويجب ضبط كل المتغيرات بعناية. قد تصادف مشكلات تعود إلى الانكسار المزدوج، خصوصاً مع الخلايا الجرثومية. عندما يكون الضبط الصحيح ممكناً، فالمستعلقات المخففة بشدة قد يمكن قياسها.

مصطلحات Terms

الامتراق (T) Transmittance: هو النسبة بين تدفق إشعاع نافذ عبر مادة الاختبار إلى تدفق إشعاع وارد. تتضمن المصطلحات المستعملة فيما مضى الامتراق Tarnsmittancy والانتقال transmission.

التعكر (S) Turbidance: هو قياس لأثر تشتيت الضوء light-scattering effect لجسيمات معلقة.

العكر (τ) Turbidity: في قياسات تشتيت الضوء، يعد العكر قياساً لتناقص شدة حزمة الأشعة الواردة لكل وحدة من وحدات الطول لمستعلق معين.

الجهاز Apparatus

قد يقاس العكر بمقياس ضوئي ذي مرشح كهرضوئي معياري أو بمقياس الطيف الضوئي، يفضل مع إضاءة في المنطقة البرتقالية – الحمراء من الطيف (على سبيل المثال، باستعمال المرشح الأزرق).

تتطلب قياسات الكدر أداة مزودة بخلية كهرضوئية موضوعة لتتلقى الضوء المشتت بدلاً من الضوء المارق؛ وبما أن هذه الهندسة تنطبق على مقاييس التألق أيضاً بشكل عام، فإن هذه الأخيرة يمكن أن تستعمل كمقاييس كدر بانتقاء مراشح مناسبة.

القياس الأدواتـي Instrumental measurement

ينصح لأجل القياس الأدواتـي ضمان أن ترسب الجسيمات قيد القياس سوف يكون مهملاً. يتم إنجاز هذا عادة عن طريق تضمين وسط التعليق السائل مادة غَروانية واقية. من المهم أن تفسر النتائج بمقارنة القراءات مع تلك التـي تمثل التراكيز المعلومة للمادة المعلقة، الناتجة تحت الشروط نفسها تماماً.

المقارنة الإبصارية Visual comparison

تجرى مقارنة العكر في أنابيب متوافقة قدر الإمكان في القطر الداخلي وفي كل المجالات الأخرى. تعد أنابيب المقارنة ذات القاع المسطح (المستوي) والمصنوعة من الزجاج الشفاف وذات السعة قرابة 70 مل والقطر الداخلي قرابة 23 ملم مناسبة. يجب أن ينظر إلى الأنابيب لأجل مقارنة العكر أفقياً، مقابل خلفية سوداء، وبمساعدة مصدر ضوئي موجه من جوانب الأنابيب.

لون السوائل COLOUR OF LIQUIDS

يجرى الاختبار لأجل لون السوائل بمقارنة محلول الاختبار المحضر كما هو معين في الأفرودة مع محلول لون معياري موصوف في الأفرودة. ينتقى محلول اللون المعياري اعتماداً على درجة وشدة لون محلول الاختبار الموافق للحدود المسموحة في المواصفات.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

ما لم تعين طريقة أخرى في الأفرودة، تجرى المقارنة في أنابيب مسطحة القاع مصنوعة من الزجاج الشفاف ومتوافقة قدر الإمكان في القطر الداخلي وفي كل المجالات الأخرى (تعد الأنابيب التـي لها قطر داخلي قرابة 16 ملم مناسبة). يستعمل 10 مل من محلول الاختبار و10 مل من محلول اللون المعياري؛ يجب أن يكون عمق السائل قرابة 50 ملم. لا يكون لون محلول الاختبار أكثر شدة من لون المحلول المعياري عندما ينظر باتجاه المحور العمودي للأنابيب في الضوء المنتشر مقابل خلفية بيضاء.

المحاليل معيارية اللون الخَزينة Stock Colour Standard Solutions

المحلول المعياري الخزين الأصفر Yellow stock standard TS

يضاف إلى 9.5 مل من محلول لون الكوبالت TS، 1.9 مل من محلول لون النحاس TS، 10.7 مل من محلول لون ثنائي الكرومات TS، 4.0 مل من محلول لون الحديد TS، يخفف إلى 100 مل بمحلول حمض السلفوريك (~ 10غ/ل) TS، ويمزج.

المحلول المعياري الخزين الأحمر Read stock standard TS

يضاف إلى 40.5 مل من محلول لون الكوبالت TS، 6.1 مل من محلول لون النحاس TS، 6.3 مل من محلول لون ثنائي كرومات TS، 12.0 مل من محلول لون الحديد TS، يخفف إلى 100.0 مل. بمحلول حمض السلفوريك (~ 10 غ/ل) TS، ويمزج.

المحلول المعياري الخزين الأخضر Green stock standard TS

يضاف إلى 3.5 مل من محلول لون الكوبالت TS، 20.1 مل من محلول لون النحاس TS، 10.4 مل من محلول لون ثنائي الكرومات TS، 4.0مل من محلول لون الحديد TS، يخفف إلى 100.0 مل بمحلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، ويمزج.

المحلول المعياري الخزيـنـي البنـي Brown stock standard TS

يضاف إلى 35.0 مل من محلول لون الكوبالت TS، 17.0 مل من محلول لون النحاس TS، 8.0 مل من محلول ثنائي الكرومات TS، يخفف إلى 100.0 مل بمحلول لون الحديد TS، ويمزج.

محاليل اللون المعيارية Standard Colour Solutions

يحضر محلول اللون المعياري بالتخفيف المناسب للمحاليل المعيارية الخزنية (المحلول المعياري الخزين البنـي والأخضر والأحمر والأصفر) بمحلول حمض السلفوريك (~ 10غ/ل) TS. تتكون تسمية محلول اللون المعياري من حرفين اثنين يصفان المحلول المعياري الخزين (Yw للأصفر، Rd للأحمر، Gn للأخضر، وBn للبنـي) ورقم يصف التخفيف، كما هو معطى أدناه.

رقم التخفيف لمحاليل اللون المعياري	*المحلول المعياري الخزين (مل)*	محلول حمض السلفوريك (*10غ/ل*) *TS* (*مل*)
0	0.78	99.22
1	1.65	98.44
2	3.12	96.88
3	6.25	93.75
4	12.50	87.50
5	25.00	75.00
6	50.00	50.00
7	100.00	–

يمكن تخزين محاليل اللون المعيارية ذات الأرقام بين 4-7 في أوعية زجاجية مغلقة، محمية من أشعة الشمس ولكن محاليل اللون المعيارية المُخففة أكثر فيجب أن تحضر عند الطلب.

الأدوية المشعة RADIOPHARMACEUTICALS

يتطلب إيداء handling واختبار الأدوية المشعة (المواد الصيدلانية النشيطة إشعاعياً radioactive pharma-) ceuticals) طرقاً تقنية خاصة بحيث يمكن الحصول على نتائج صحيحة وتقلل المخاطر على هيئة القائمين بتنفيذها.

يجب أن تنفذ كل العمليات أو يشرف عليها هيئة عاملين كانت قد تلقت تدريباً جيداً في إيداء المواد المُشعة.

التعاريف Definitions

النويدة Nuclide

نوع من الذرة مميز بعدده الكتلي mass number وعدده الذري وحالة الطاقة النووية فيه، شرط أن يكون متوسط الحياة في تلك الحالة طويلاً كافياً لأن يلاحظ.

الإشعاعية Radioactivity

هي خاصية بعض النويدات المُصدرة للأشعة بالاستحالة transformation التلقائية لنواها إلى نوى نويدات أخرى.

ملاحظة توضيحية: يستخدم مصطلح "التلاشي disintegration" بشكل واسع كمرادف لمصطلح "الاستحالة transformation". ويفضل مصطلح الاستحالة حيث أنه يتضمن، دون صعوبات على دلائل الألفاظ وتطورها، تلك العمليات التـي لا تصدر فيها جسيمات من النواة.

النوكليد المشِع Radionuclide

هو النوكليد الذي يكون مشعاً (نشيط اشعاعياً).

وحدات الإشعاعية Units of radioactivity

يعبر عن نشاط كمية مادة مشعة بدلالة عدد الاستحِالات النووية التـي تحدث في وحدة الزمن: إن وحدة النظام الدولي للوحدات (SI) لقياس النشاط هي البيكيريل becqurel (Bq)، اسم خاص لمقلوب الثانية (S–1). ولهذا فإن تعبير النشاط بدلالة البيكيريل يشير إلى عدد التلاشيات الشعاعية في كل 1 ثانية. والكوري Curie (Ci) الواحد يعادل 3.7 × 1010Bq.

أعطيت عوامل التحويل بين البيكيريل والكوري وأجزاؤة المتعددة تحت عنوان "وحدات القياس Units of measurement" (انظر الصفحة 4).

مدة العمر النصفي Hall-life period

هو الزمن الذي تتناقص فيه الإشعاعية إلى نصف قيمتها الأصلية.

ملاحظة توضيحية: يعد معدل (سرعة) تلاشي النشاط الإشعاعي ثابتاً ومميزاً لكل نوكليد مشع إفرادياً. يوصف التلاشي الأسي exponential decay رياضياً بالمعادلة:

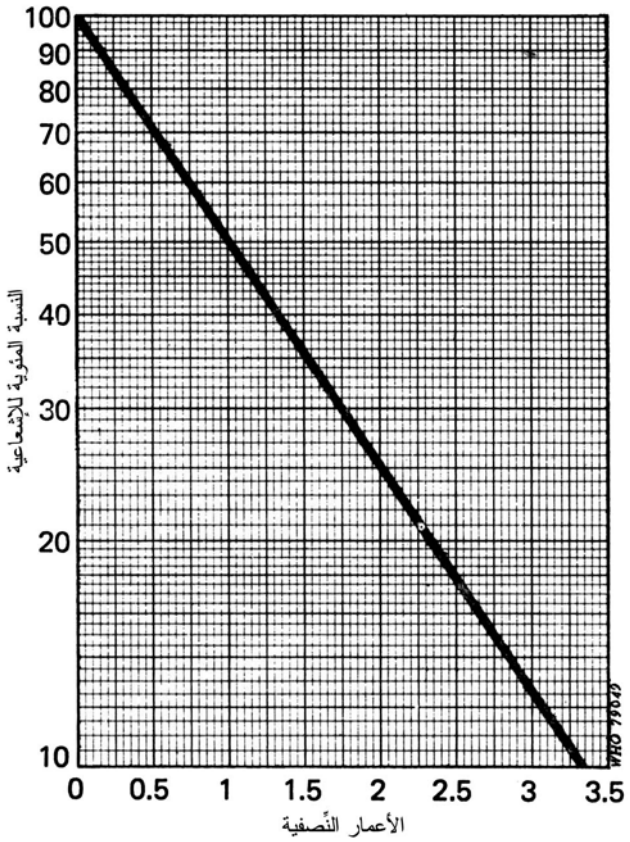
$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

إذ أن N هو عدد الذرات في الزمن المُنقضي t، N_0 هو عدد الذرات عند الزمن صفر $t = 0$، وλ هي ثابتة التلاشي المميزة

لكل نوكليد مشع إفرادياً. ترتبط مدة العمر مع ثابتة التلاشي بالمعادلة:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\lambda}$$

تحسب تصحيحات تلاشي النشاط الإشعاعي من المعادلة الأسية، أو من جداول التلاشي، أو يستحصل عليها من منحنى التلاشي المخطوط لأجل المركب المشع المُكتنف ذي العلاقة (الشكل 1).



الشكل 1: مخطط تلاشي رئيسي

تركيز النشاط الإشعاعي Radioactive concentration

يدل تركيز النشاط الإشعاعي لأي محلول على الإشعاعية في وحدة الحجم لذلك المحلول. وكما هو الحال مع العبارات المُكْتِنفَة للإشعاعية، فإنه من الضروري أن تتضمن تاريخاً مرجعياً للتقييس standardization. فالبنسبة للنوكليدات المُشعة ذات مدة العمر النصفي أقل من 30 يوماً، يجب أن يعبر عن التقييس حتى أقرب ساعة. وبالنسبة للنوكليدات المشعة ذات مدة العمر النصفي أقل من يوم واحد، فيتطلب الأمر ذكر عبارة دقيقة أكثر فيما يتعلق بالزمن المرجعي.

النشاط الإشعاعي النوعي (أو النشاط النوعي) **Specific radioactivity (or specific activity)**

النشاط النوعي لأي مستحضر للمادة المشعة هو الإشعاعية في وحدة الكتلة للعنصر أو للمركب ذي العلاقة.

ملاحظة توضيحية: من الاعتيادي تحديد النوكليد المشع ذي العلاقة وأيضاً أنه لمن الضروري التعبير عن الزمن هكذا: "1 ميلي كوري من اليود -131 (1 mCi of iodine-131) في كل 1 ميلي غرام من حمض أرتويودوهيبوريك (O–iodohippuric acid) في الساعة 12.00 في 1 كانون الثانـي /يناير/ 1979"، أو "40MBq من السيلينيوم-75 في كل 1 ميلي غرام من السيلينوميثيونين Selenomethionine في 1 كانون الثانـي /يناير/1979".

لا يعين، غالباً، النشاط الإشعاعي النوعي مباشرة بل يحسب من معرفة تركيز النشاط الإشعاعي للمحلول ومن التركيز الكيميائي للمركب المُشع، وهكذا، إذا احتوى محلول ما على *x* ميلي كوري (*x* mci) من اليود–131 (131I) في كل 1 ميلي لتر، وإذا كان اليود–131 بالشكل الكيميائي الكامل لأورتويودوهيبورات الصوديوم الذي يكون تركيزها *y* في كل 1 ميلي لتر، عندئذ يكون النشاط النوعي في ذلك الزمن هو:

x/y ميلي كوري من اليود–131 في كل 1 ميلي غرام من حمض أورتويودوهيبوريك

يجب الأخذ بالحسبان، عندما يكون ذلك ضرورياً، النقاوة purity الإشعاعية الكيميائية للمستحضر (انظر لاحقاً).

المصطلح المستخدم في العمل الإشعاعي الكيميائي هو "النشاط النوعي Specific activity". وباعتبار أن كلمة "نشاط activity" لها دلالات أخرى في دساتير الأدوية، فيجب تعديل، إذا كان ذلك ضرورياً، المصطلح إلى النشاط الإشعاعي النوعي specific radioactivity" بغية تجنب الغموض أو الالتباس.

النقاوة النوكليدية المشعة **Radionuclidic purity**

النقاوة النوكليدية المُشعة لمُستحضرٍ ما هي النسبة المئوية للإشعاعية الكلية الموجودة بشكل النوكليد المُشع ذي العلاقة.

ملاحظة توضيحية. تتلاشى بعض النوكليدات المشعة إلى نوكليدات هي نفسها نشيطة إشعاعياً: وهذه تعد كالأم (أو الأب) والابنة للنوكليدات المشعة على التوالي. تستبعد عادة مثل هذه النوكليدات المشعة الابنة عند حساب النقاوة النوكليدية المشعة؛ على سبيل المثال، يحتوي اليود–131 دائماً على ابنته xenon–131m، ولكن هذه سوف لن تعتبر كشائبة impurity بسبب عدم إمكانية تجنب وجودها.

عند استخدام التعريف، يجب أن يقاس النشاط الإشعاعي بحسب وحدات مناسبة: وهذا يعنـي، في عدد الاستحالات النووية التـي تحدث في وحدة الزمن (بدلالة أرقام الكوري curies أو البيكيريل bequerels). إذا، على سبيل المثال، ما ذُكر مستحضر على أنه اليود–125 المعروف باحتواءه على 99 ميلي كوري (99mci) من اليود–125 وعلى 1 ميلي كوري من اليود–126، ولا يوجد نوكليد مشع آخر، فيقال عندئذ عن هذا المستحضر أن نقاوته النوكليدية المشعة هي 99%. ويتوجب ملاحظة أن المقادير النسبية لليود–125 واليود 126، وبالتالي النقاوة النوكليدية المشعة، ستتبدل مع الزمن. ولهذا يجب أن

يتضمن تعبير النقاوة المشعة عبارة حول الزمن، مثل: "لا يزيد النشاط الإشعاعي الكلي الذي يعود لليود-126 عن 1% في التاريخ المرجعي المنصوص عليه في اللصاقة". في حالة النوكليدات المشعة ذات مدة العمر النصفي أقل من 30 يوماً فيجب الإشارة إلى الساعة المرجعية reference hour.

إنه لمن الواضح، بغية إعطاء عبارة حول النقاوة النوكليدية المشعة لمستحضر ما، أن تكون الأنشطة (وبالتالي الهويات identities) لكل نوكليد مشع موجود معروفة. لا يوجد هناك وسائل بسيطة ومؤكدة لتعيين الذاتية والقياس لكل الشوائب النوكليدية المشعة التـي يمكن أن تكون متواجدة في المستحضر. يعتمد التعبير حول النقاوة النوكليدية المشعة إما على محاكمة الشخص المَعنـي بالتعبير أو أنه يجب أن يكون هذا التعبير مرتبطاً بالطريقة المستخدمة، على سبيل المثال، "لم تكتشف شوائب نوكليدية مشعة بقياس الطيف الومضانـي غاما gamma scintillation spectrometry باستخدام مِكشاف detector يوديد الصوديوم".

النقاوة الإشعاعية الكيميائية Radiochemical purity

النقاوة الإشعاعية الكيميائية لمستحضر ما هي النسبة المئوية للنوكليد المشع المُبين الموجود في الشكل الكيميائي المُبين stated. قد تتبدل النقاوة الإشعاعية الكيميائية مع الزمن، بشكل رئيسي نتيجة للتفكك الإشعاعي، ويجب تحديد الزمن الذي يكون فيه حد النقاوة الإشعاعية الكيميائية قابلاً للتطبيق.

ملاحظة توضيحية. إذا، على سبيل المثال، ما تم البيان على أن مستحضر السيانوكوبالامين (^{57}Co) هو بنقاوة إشعاعية كيميائية 99%، فبالتالي أن 99% من الكوبالت –57 موجود بشكل سيانوكوبالامين. قد تتضمن الشوائب الإشعاعية الكيميائية شوائب مثل الأيون الكوبالتـي (^{57}Co) أو الهيدروكسوبالامين (^{57}Co).

لا يؤخذ الوجود المحتمل للشوائب النوكليدية المشعة بعين الاعتبار في التعريف. فإذا لم تكن الشائبة النوكليدية المشعة نظيرية isotopic مع النوكليد المشع المُبين، عندئذ لن يكون ممكناً إن تكون موجودة بالشكل الكيميائي المماثل identical chemical form. وإذا ما كانت الشائبة النوكليدية المشعة نظيرية istopic مع النوكليد المشع المُبين، فمن الممكن، وفي الواقع من المحتمل أن تكون، في الشكل الكيميائي نفسه.

يمكن أن تظهر الشوائب الإشعاعية أثناء تحضير المادة أو أثناء التخزين، نتيجة للتفكك الاعتيادي أو، وهو الأكثر أهمية عادة، نتيجة للتفكك الإشعاعي (وهذا، بسبب التأثيرات الفيزيائية والكيميائية للإشعاع).

إنتاج وإيداء الأدوية المشِعة Production and handling of Radiopharmaceuticals

تتم الفقرات التالية باعتبارات تطبق على الأفردوات حول الأدوية المشعة. تخضع المرافِق والاستعمال والتخزين للأدوية المشعة عموماً إلى المصادقة عليها من قبل السلطات الوطنية. وعليها أن تلبـي مجموعتين اثنتين من التنظيمات، تلك التـي تتم بالمستحضرات الصيدلانية وتلك التـي تتم بالمواد النشيطة إشعاعياً. يجب على كل منِتج أو مستعمِل أن يكون مطلعاً على المتطلبات الوطنية المتعلقة بالقوانين المَرعية.

الحملة Carriers

تعد كتلة المادة المشعة المُصادفة عادة في الأدوية المشعة صغيرة جداً حتـى تقاس بالطرق الكيميائية أو الفيزيائية الاعتيادية في غالب الأحيان. وباعتبار أن مثل هذه الكميات الصغيرة يمكن أن لا تخضع للطرق الاعتيادية في الفصل والتنقية، فيمكن إضافة *حامل Carrier*، على شكل مادة غير فعالة، إما نظيرية isotopic مع النوكليد المشع، أو غير نظيرية non-isotopic، لكنها كيميائياً مشابهة للنوكليد المشع، أثناء المعالجة processing والصرف dispensing لكي يسمح بالإيداء المباشر. وهكذا فالحامل فُسفات الصوديوم يتواجد في "Natrii Phosphatis (32P) Injecto" الرينيوم rhenium يستعمل كحامل في بعض المستحضرات الغروانية للتكنيشيوم technetium-99m)m99). يجب أن تكون كمية الحامل المُضافة صغيرة بشكل كاف بحيث لا تسبب هي نفسها آثاراً فيزيولوجية غير مرغوبة. يمكن تجاوز كتلة أي عنصر متشكل في أي تفاعل نووي بتلك التـي للنظير غير الفعال الموجود في المادة المستهدفة أو في الكواشف المستعملة في إجراءات الفَصل.

يشار إلى المستحضرات المشعة التـي لا يضاف إليها أي حامل بشكل متعمد أثناء التصنيع أو المعالجة غالباً على أنها خالية من الحامل *Carrier-free*.

الكشف والقياس Detection and Measurement

قد تكْتنِف الاستحالات المُشعة إصدار جسيمات مشحونة، عملية التقاط الإلكترونـي electron capture، أو عملية الانتقال التصاوغي isomeric transition. وقد تكون الجسيمات المشحونة الصادرة (المنبعثة) من النواة جسيمات ألفا (نوى الهليوم ذات عدد الكتلة 4) أو جسيمات بيتا (إلكترونات ذات شحنة سالبة أو موجبة، $\beta-$ أو $\beta+$ على التوالي، وتعرف الأخيرة بالبوزيترونات Positrons). قد يترافق إصدار الجسيمات المشحونة من النواة بأشعة غاما، التـي تعد من الطبيعة الفيزيائية نفسها كالتـي لأشعة X-rays. تنبعث (تصدر) أيضاً أشعة غاما في عملية الانتقال التصاوغي (i · t). الأشعة X-rays، التـي قد تترافق مع أشعة غاما، هي الصادرة (المنبعثة) في عملية التقاط الإلكترون (e.c). تباد البوزيترونات عند التماس مع المادة. وكل بوزيترون مباد يترافق بإصدار 2 من أشعة غاما، كل منهما ذو طاقة تقدر بـ 0.511MeV.

يلخص (الجدول 1) المُميزات الفيزيائية للنوكليدات.

تعتمد الطرق المستخدمة لأجل كشف وقياس الإشعاعية على طبيعة وطاقة الأشعة المنبعثة. يمكن كشف الإشعاعية و/أو قياسها بعدد من الأدوات المختلفة المَبنية على فِعل الإشعاع في إحداث تأين الغازات والأجسام الصلبة، أو تألق بعض الأجسام الصلبة والسوائل، أو بتأثير الإشعاع على مستحلَب التصوير الفُوتوغرافي.

عموماً، تتكون مجموعة التعداد من وحدة استشعار sensing unit وجهيزة تدريج إلكترونية electronic scaling device. يمكن أن تكون وحدة الاستشعار عبارة عن أنبوب غيغر – مولر Geiger-Müller، عداد تناسبـي، مِكْشاف ومضانـي، أو موصل جزئي بالحالة الصلبة solid-state semiconductor.

الجدول 1: المُمَيِّزات الفيزيائية للنوكليدات المُشعَّة

النُّوَيْدَة	مدة العُمُر النِّصفي[a]	نمط التلاشي[b]	طاقات الجسيم واجتماليات الانتقال		الانتقالات الكَهْرطيسية		
			الطاقة Mev	احتمالية الانتقال	طاقة الفوتون MeV	الفُوتونات المُنبثقة	الانتقاليات المنتقلة داخلياً
137– سيزيوم Cesium–137	30.1a	β–	0.512	94.6%			
			1.174	5.4%			
					Via 2.6mim 137mBa		9.5%
					0.662	85.1%	
					0.032–0.038	8% (Ba K X –rays)	
Chromium –51	27.7d	e.c		100%	0.320	9.83%	
51– كروم					0.005–0.006	~22% (V K X –rays)	
Cobalt –57	270 g	e.c		100%	0.014	9.4%	78.0%
57– كوبالت					0.122	85.2%	2.0%
					0.136	11.1%	1.5%
					0.570	0.02%	
					0.692	0.16%	
					أخرى	كثافة منخفضة	
					0.006 – 0.007	~55% (Fe K X–rays)	
Cobalt –58	70.8 d	β^+	0.475	15.0%	0.511	من β^+	
58– كوبالت		e.c		85.0%	0.811	99.4%	
					0.864	0.7%	
					1.675	0.5%	
					0.006–0.007	~ 26% (Fe K X–rays)	

(a) µs = مكروثانية؛ ms = ميلي ثانية؛ s = ثانية؛ min = دقيقة؛ h = ساعة؛ d = يوم؛ a = سنة

(b) e.c = التقاط إلكترون؛ it = انتقال تصاوغي

Cobat -60	5.27a	β–	0.318	99.9%		1.173	99.86%	0.02%
كوبالت –60			1.491	0.1%		1.333	99.98%	0.01%
						أخرى	<0.01%	
Gallium	78.3h	e.c		100%	0.091	3.6%		0.03%
غاليوم					0.185	23.5%		0.4%
					0.209	2.9%		0.02%
					0.300	16.7%		0.06%
					0.394	4.4%		0.01%
					0.494	0.1%		
					0.704	0.02%		
					0.795	0.06%		
					0.888	0.17%		
					0.0008 – 0.010	43% (Zn K X –rays)		
					via 9.2μs ^{67m} Zn			
					0.093	37.6%		
					0.008 –0.010	13% (Zn K X –rays)		
Gold –198	2.70d	β⁻	0.285	1.32%	0.412	95.45%		4.3%
ذهب –198			0.961	98.66%	0.676	1.06%		0.03%
			1.373	0.02%	1.088	0.23%		
Gold – 199	3.13d	β⁻	0.25	21%	0.050	0.3%		3.5%
ذهب –199			0.29	72%	0.158	39.6%		36.4%
			0.45	7%	0.208	8.8%		8.3%
					0.69–0.083	~ 18% (Hg K X–rays)		
Indium –111	2.81d	e.c		100%	0.172	89.6%		10.4%
إنديوم –111					0.247	94.0%		6.0%

تابع الجدول 1: المُمَيِّزات الفيزيائية للنوكليدات المُشعَّة

النُّوَيْدَة	مدة العُمُر النِّصفي[a]	نمط التلاشي[b]	طاقات الجسيم واحتماليات الانتقال		الانتقالات الكَهْرطيسية		
			الطاقة Mev	احتمالية الانتقال	طاقة الفوتون MeV	الفُوتونات المُنبثقة	الانتقاليات المنتقلة داخلياً
Indium –113	99.5min	i.t		100%	0.392	64.9%	35.1%
إنديوم –133					0.024 –028	24% (In K X–rays)	
Iodine –123	13.2h	e.c		100%	0.159	83.0%	16.3%
اليود –123					0.347	0.10%	
					0.440	0.35%	
					0.506	0.26%	
					0.529	1.05%	
					0.539	0.27%	
					0.027–0.032	~ 86% (Te K X–rays)	
Iodin–125	60.2d	e.c		100%	0.035	7%	93%
اليود –125					0.027–0.032	138% (Te K X–rays)	
Iodin –126	13d	β^-	0.38	3%	0.389	32%	0.5%
اليود –126			0.88	30%	0.491	2%	
			1.27	15%	0.511	β^+ من	
		β^+	0.46	~0.1%	0.666	30%	0.1%
			1.1	~0.4%	0.754	4%	
		e.c		51.5%	0.880	0.8%	
					1.420	0.3%	
					أخرى	<0.1% each	
					0.027 – 0.032	~38% (Te K X–rays)	

(a) µs = مكروثانية؛ ms = ميلي ثانية؛ s = ثانية؛ min = دقيقة؛ h = ساعة؛ d = يوم؛ a = سنة

(b) e.c = التقاط إلكترون؛ it = انتقال تصاوغي

Iodine –131	8.06d	β^-	0.247	1.8%	0.080	2.4%	3.8%
131– اليود			0.304	0.6%	0.284	5.9%	0.3%
			0.334	7.2%	0.364	81.8%	1.7%
			0.806	0.7%	0.723	1.8%	
		1.3% of ^{131}I decaays via 12d ^{131m}Xe					
(Xenon –131m)		i.t		100%	0.164	2%	98%
m 131– الزينون					بتلاشيات الزينون-m131)	(النسب المئوية المتعلقة	
Iodine –132	2.29h	β^-	0.84	16.0%	0.506	5.0%	
132 اليود			1.01	3.5%	0.526	16.0%	0.2%
			1.07	6.5%	0.621	2.0%	
			1.09	3.0%	0.630	13.7%	0.1%
			1.10	2.6%	0.651	2.7%	
			1.26	2.9%	0.668	98.7%	0.4%
			1.29	18.4%	0.670	4.9%	
			1.57	10.8%	0.672	5.2%	
			1.72	12.7%	0.727	6.5%	
			2.24	20.2%	0.773	76.2%	0.3%
			أخرى	3.4%	0.810	2.9%	
					0.812	5.6%	
					0.955	18.1%	
					1.136	3.0%	
					1.295	2.0%	
					1.372	2.5%	
					1.399	7.1%	
					1.433	1.4%	
					1.921	1.2%	
					2.002	1.1%	
					أخرى	<1.5%	

تابع الجدول 1: المُمَيِّزات الفيزيائية للنوكليدات المُشعَّة

النُّوَيْدَة	مدة العُمُر النِّصفي[a]	نمط التلاشي[b]	طاقات الجسيم واحتماليات الانتقال		الانتقالات الكَهْرطيسية		
			الطاقة Mev	احتمالية الانتقال	طاقة الفوتون MeV	الفُوتونات المُنبثقة	الانتقاليات المنتقلة داخلياً
Iron –55 الحديد –55	2.69 d	e.c			0.006	~28%(Mn K X–rays)	
Iron – 59 الحديد –59	44.6 d	β^-	0.084	0.1%	0.143	0.8%	
			0.132	1.1%	0.192	2.8%	
			0.274	45.8%	0.335	0.3%	
			0.467	52.7%	0.383	0.02%	
			1.566	0.3	1.099	55.8%	
					1.292	43.8%	
					1.482	0.06%	
Mercury –197 الزئبق –197	64.4h	e.c		100%	0.077	19.2%	80.7%
					0.192	~1.1%	0.9%
					0.268	~0.1%	
					0.067 – 0.080	~7.% (Au K X–rays)	
Mercury–197m الزئبق –197	24 h	e.c		635%	0.134	31.8%	61.7%
		i.t		93.5%	0.165	0.3%	93.2%
					0.067 – 0.083	36% (Au/ Hg K X–rays)	
					Via 7.8s 197m Au		
					0.130	0.5%	6%
					0.279	5.0%	1.5%
					0.409	<0.005%	
					0.67–0.080	~2% (Au K X–rays)	
		Daughter 197Hg 197Hg الابنة					

(a) µs = مكروثانية؛ ms = ميلي ثانية؛ s = ثانية؛ min = دقيقة؛ h = ساعة؛ d = يوم؛ a = سنة

(b) e.c = التقاط إلكترون؛ it = انتقال تصاوغي

Mercury–203 الزئبق –203	46.6 d	β^-	0.212	100%	0.279	81.5%	18.5%
					0.071–0.085	12.5% (T1 K X–rays)	
Molybdenum–99 موليبدينوم –99	66.2 h	β^-	0.454	18.3%	0.041	1.2%	4.8%
			0.866	1.4%	0.141	5.4%	0.7%
			1.232	80%	0.181	6.6%	1.0%
			أخرى	0.3%	0.366	1.4%	
					0.412	0.02%	
					0.529	0.05%	
					0.621	0.02%	
					0.740	13.6%	
					0.778	4.7%	
					0.823	0.13%	
					0.961	0.1%	
					Via 6.02 h 99^mTc in equilibrium		
					0.002	~0%	93.9%
					0.141	83.9	10.0%
					0.143	0.03	0.8%
Phosphorus – 32 الفُسفور –32	14.3 d	β^-	1.709	100%			
Selenium – 75 سيلينوم –75	118.5 d	e.c		100%	0.066	1.1%	0.3%
					0.097	2.9%	3.0%
					0.121	15.7%	0.7%
					0.136	54.0%	1.6%
					0.199	1.5%	
					0.265	56.9%	0.4%
					0.280	18.5%	0.2%
					0.401	11.7%	
					أخرى	<0.05% each	
					0.010 –0.012	~50% (As K X–rays)	

تابع الجدول 1: المُمَيِّزات الفيزيائية للنوكليدات المُشعَّة

النُّوَيْدَة	مدة العُمُر النِّصفي[a]	نمط التلاشي[b]	طاقات الجسيم واحتماليات الانتقال		الانتقالات الكَهْرطيسية		
			الطاقة Mev	احتمالية الانتقال	طاقة الفوتون MeV	الفُوتونات المُنبثقة	الانتقاليات المنتقلة داخلياً
					Via 16.4ms ^{75m}As		
					0.24	0.03%	5.5%
					0.280	5.4%	
					0.304	1.2%	0.1%
					0.010 –0.012	~2.6% (As K X–rays)	
Technetium–99m تيكنيشيوم –m99	6.02 h	i.t		100%	0.002	~0%	99.1%
					0.141	88.5%	10.6%
					0.143	0.03%	0.87%
		Daughter ^{99}Tc ^{99}Tc الابنة					
Thallium –201 ثاليوم –201	73.5 h	e.c		100%	0.031	0.29%	10.1%
					0.32	0.25%	9.6%
					0.135	2.9%	8.9%
					0.166	0.13%	0.2%
					0.167	8.81%	16.0%
Tin – 113 القصدير –113	115 d	e.c		100%	0.255	2.1%	0.1%
					0.021 –0.028	73%(In K X–rays)	
		Daughter ^{113m}In					
Tritium (^3H) تريتيوم (^3H)	12.35 d	β^-	0.0186	100%			

(a) µs = مكروثانية؛ ms = ميلي ثانية؛ s = ثانية؛ min = دقيقة؛ h = ساعة؛ d = يوم؛ a = سنة

(b) e.c = التقاط إلكترون؛ it = انتقال تصاوغي

Xenon –131m الزّينون –133	11.9 d	i.t		100%	0.164 0.029 –0.035	2% ~52% (Xe K X–rays)	98%
Xenom –133 الزّينون –m133	5.25 d	β^-	0.266 0.346	0.9% 99.1%	0.080 0.081 0.160 0.030–0.036	0.4% 36.6% 0.05% ~46% (Cs K X –rays)	0.5% 63.3%
Xenon –131m الزّينون –133	2.26 d	i.t		100%	0.233 0.029 –0.035	8% ~59% (Xe K X–rays)	92%
		Daughter ^{133}Xe					
Ytterbium –169 الإيتربيوم –169	30.0 d	e.c		100%	0.021 0.063 0.094 0.110 0.117 0.118 0.131 0.177 0.198 0.240 0.261 0.308	0.21% 45.16% 0.78% 3.82% 0.04% 1.90% 11.42% 17.31% 26.16% 0.12% 1.74% 11.04%	12.3% 50.4% 12.3% 56.2% 3.2% 13.5% 17.7% 25.7% 0.7%

تستخدم عدادات غيغر– مولر والعدادات التناسبية عموماً لأجل قياس قاذِفات بيتا beta emitters. ويمكن استخدام العدادات الومضانية التي تعمل بالفسفور السائل أو الصلب لأجل قياس قاذِفات ألفا وبيتا وغاما. يمكن أيضاً استخدام جهائز الحالة الصلبة لقياسات ألفا وبيتا وغاما. تتكون عادة مجموعة الدارات الإلكترونية المرتبطة مع نظام مِكشاف من إمداد فولطاج Voltage عالٍ ومضخم ومنتقي لارتفاع النبض pulse-height selector ومِعداد scaler، عداد السرعة، أو أي جهيزة مقْرِئة readout. عندما يحل محل جهيزة المعداد الإلكترونية أو المعداد في مجموعة التعداد جهيزة متكاملة إلكترونية، فالمجموعة الناتجة هي عداد السرعة ratemeter. تستخدم عدادات السرعة لغاية رصد ومسح الإشعاعية وهي أقل دقة كأدوات قياس إلى حد ما من العدادات counters. تستخدم غالباً حجيرات التأين لقياس أنشطة الأشعة غاما و، شرط أن تكون ذات جدار رقيق، لقياس الأشعة x–rays.

ينبعث الإشعاع من المصدر النشيط إشعاعياً في كل الاتجاهات. وتعرف إجراءات التقييس والقياس لمثل هذه المصادر بوسائل عد الإصدارات emissions في كل الاتجاهات باسم تعداد 4π (4π–counting)؛ تعرف المَبنية منها على عد الإصدارات حسب الزاوية الصلبة للستيراديان 2π (وحدة قياس الزاوية المُجسمة) 2π–steradians باسم تعداد 2π (2π counting)؛ تعرف المَبنية منها على جزء من الإصدارات المحددة بالزاوية الصلبة الممتدة من المِكشاف إلى المصدر باسم التعداد حسب علم الهندسة الثابت (fixed geometry). ومن المألوف مقايسة الإشعاعية لمستحضر ما بالمقارنة مع مستحضر معياري باستخدام شروط هندسية متماثلة. وإن مصدوقية مثل هذه المقايسة تعتمد بشكل حاسم على تناتج reproducibility العلاقات الفراغية الفضائية للمصدر حتـى المِكشاف ومحيطه وعلى مضبوطية المستحضر المُقيس. في التقييس الأولي للنوكليدات المشعة تستخدم تقنيات توافقية مفضلة على تعداد 4π– حيثما يسمح مخطط التلاشي للنوكليد المشع. ومن بين أكثر التقنيات المستخدمة بشكل واسع هو التعداد التوافقي 4π بيتا/غاما، الذي يستخدم لأجل النويدات التـي يتبع فيها بعض أو كل التلاشيات بإصدار فوتون سريع. ويستخدم مِكشاف مجاور إضافي، حساس للفوتونات فقط، لأجل قياس الكفاءة في العداد 4π لتلك التلاشيات التـي تتوافق معها الفوتونات. تستخدم تقنيات التعداد التوافقي 4π– غاما/ غاما غالباً لأجل تقييس قاذفات غاما الخالصة.

يتنوع بنيان وأداء الأدوات والأجهزة الإضافية. ويجب تعديل تحضير العينات لأجل الحصول على نتائج مقبولة مع أداة معينة. فيجب أن يتبع المُشغل باهتمام تعليمات مصنع الأداة لأجل الأداء الأمثل للأداة وتجسيد النتائج بالفحص الدقيق للعينات المعروفة. يتوجب رصد وظائف الأداة ومعوليتها يوم بيوم من خلال استخدام مستحضرات مرجعية ثانوية.

تسهم الإشعاعية التـي تعزى لمواد البناء والأشعة الكونية وتفريغ الشحنات في الغلاف الجوي إلى ما يعرف بالنشاط القاعدي *background activity*. ويجب تصحيح كل قياسات إشعاعية العينة بطرح النشاط القاعدي.

يجب أن تجرى التصحيحات، عند عد العينات ذات مستويات النشاط المرتفعة، أيضاً لأجل الفَقْد في العدات

التـي تعزى إلى عطالة المُعدات لتمييز النبضات القادمة حسب تتالي متقارب. يجب إجراء مثل هذه التصحيحات قبيل طرح النشاط القاعدي.

تعطى سرعة العد المُصحح corrected count rate، R، بالمعادلة التالية:

$$R = \frac{r}{1 - r\tau}$$

إذ تدل r على سرعة العد الملاحظة، τ على زمن المَيز resolving time. إن عد الإشعاعية هو قيمة إحصائية، مثلاً، هي قياس احتمالات التلاشي النووية، وليست ثابتة تماماً في أي فاصل زمنـي معين. إن مقدار الانحراف المعياري يعادل تقريباً الجذر التربيعي لعدد العدات counts. عموماً، تعتبر 10000 عدة على الأقل ضرورية للحصول على انحراف معياري بمقدار 1%.

الامتصاص Absorption

يمتص الإشعاع المُؤين في المادة المحيطة بمصدر الإشعاع، يحدث مثل هذا الامتصاص في الهواء وفي العينة نفسها (امتصاص ذاتـي) وفي أغطية العينة وفي منافذ جهيزة الكشف وفي أي مِمصاص خاص موضوع بين العينة والمِكشاف. وباعتبار أن جسيمات ألفا لها مجال قصير في النفاذ في المادة، وجسيمات بيتا لها مجال أطول نوعاً ما، وأشعة غاما لها نفاذ أعمق، فيمكن تعيين استعراف النمط والطاقة للإشعاع المُنبعِث من أي نوكليد بعينه باستخدام ممصاصات absorbers ذات ثخانات متنوعة. وعملياً، تعد هذه الطريقة قليلة الاستعمال، إنما فقط عند الاتصال مع قاذفات بيتا beta emitters. ومع ذلك، قد تكون الاختلافات في سرعة التعداد التـي تعزى إلى الاختلافات في ثخانة وكثافة حاويات العينات مشكلة رئيسية مع قاذفات الأشعة x-rays، مثل اليود–125. ولهذا تستعمل الأنابيب البلاستيكية، التـي تكون فيها اختلافات الكثافة والثخانة صغيرة.

يعين عادة معامِل الامتصاص (μ)، الذي هو مقْلوب "الثخانة thickness" معبر عنه بـ ملغ/سم^2، أو الثخانة النصفية (ثخانة المِمصاص اللازمة لإنقاص الإشعاعية بمقدار معامل من 2)، لتمييز الشعاع بيتا المنبعث من النوكليد المشع.

//الطريقة Method

يستخدم الإجراء التالي لأجل اختبار تعيين الهوية (الاستعراف) في "Natrii Phosphatis (^{32}P) Injectio" لقياس النشاط بيتا ولحساب معامل امتصاص الثخانة النصفية half–thickness:

توضع المادة المشعة، بشكل ملائم للعد، تحت عداد مناسب. تجري تعينات سرعة العد إفرادياً، باستخدام 6 ثخانات مختلفة على الأقل لرقاقة من الألومنيوم مختارة من مجال يقع بين 10 إلى 20ملغ/سم^2 ومِمصاص مفرد ذي ثخانة 800 ملغ/سم^2 على الأقل. يجب أن يكون المِمصاص والعينة قريبين جداً بقدر الإمكان من المِكشاف بغية تقليل

الآثار المُشتتة. يستحصل على سرعة العد الصافية للبيتا في المِمصاصات المتنوعة المستعملة بطرح سرعة العد الموجودة مع المِمصاص الأثخن (800 ملغ/سم^2 أو أكثر). يرسم المنحنـي اللوغارثمي logarithm لسرعة العد الصافية للبيتا كتابع function لثخانة المِمصاص الكلية. ثخانة المِمصاص الكلية هي ثخانة الألومينوم زائداً ثخانة نافذة العداد (بحسب ما عينها المُصنع)، زائداً الثخانة المكافئة للهواء (مسافة، مقدرة بـ سم، العينة ابتداء من نافذة العد مضاعفة بالرقم 1.205)، وكلها مقدرة بـ ملغ/سم^2. ينتج خطاً مستقيماً تقريباً.

تنتقى ثخانتان من ثخانات المِمصاص (t_2, t_1) كل مهما 20 ملغ/سم^2، أو أكثر وتقعان على الرسم البياني، ويحسب معامل الامتصاص (μ) من المعادلة.

$$\mu = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{A_{t1}}{A_{t2}}$$

إذ t_1 هي المِمصاص الأقل ثخانة، t_2 هي المِمصاص الأثخن، و، A_{t_1} وA_{t_2}، تمثلان سرعة العد الصافية للبيتا مع المِمصاصين t_1، t_2، على التوالي. وبشكل بديل، يمكن قراءة نصف الثخانة half–thickness مباشرة من المخطط البيانـي.

يعتمد اختيار المِمصاص على النوكليد المشع. فبالنسبة للنوكليدات المشعة غير الفُسفور–32، الذي له أعلى أو أدنـى طاقة بيتا، يكون المِمصاص الأكبر أو الأصغر ثخانة ضرورياً.

ولأجل توصيف النوكليد المشع، يجب أن يكون معامل الامتصاص أو الثخانة النصفية ضمن ±5% من تلك الموجودة لعينة من النوكليد المشع نفسه ذي النقاوة المعروفة عندما يعين على التوازي.

يمكن تعيين سرعة العد عندما تكون ثخانة الامتصاص الكلية صفر (0) بتخطيط منحنـى بيانـي مماثل لذلك الموصوف لأجل تعيين معامل الامتصاص واختطاط الرسم البيانـي للخط المستقيم حتـى ثخانة المِمصاص صفر، مع الأخذ بعين الاعتبار ثخانة، المقدرة بـ ملغ/سم^2، أغطية العينة والهواء ونافذة العداد.

قياس الطيف الإشعاعي Radiation spectrometry

قياس الطيف الومضانـي البلوري Crystal scintillation spectrometry

عندما تتشتت طاقة البيتا والغاما ضمن مواد معروفة مثل الوماضات scintillators، ينتج ضوء بكمية متناسبة مع الطاقة المُشتتة. يمكن قياس هذه الكمية من الضوء في الوماض. ينقلب الضوء المنبعث (الصادر) تحت تأثير فوتون غاما أو جسيم بيتا إلى نبض مخرج كهربـائي بواسطة المُضخم الضوئي. ينتج عن تفَرس scanning النبضات المُخرجة بمحلل مدى النبض plus– height analyser طيف لطاقة المصدر.

الوماضات الأكثر استخداماً لقياس طيف الغاما هي بلورات مفردة من يوديد الصوديوم والثاليوم المُنشط. تظهر أطياف ومضان أشعة غاما ذِروة أو ذُرى كهرضوئية photoelectric peaks حادة ومميزة، تتوافق مع طاقات الإشعاع

غاما للمصدر. ولهذا فهي مفيدة لغايات الاستعراف وأيضاً للكشف عن الشوائب التـي تصدر أشعة غاما في أي مستحضر. تترافق هذه الذُرى مع ذُرى أخرى تعزى إلى الآثار الثانوية للإشعاع على الوماض والأشياء المحيطة به، مثل التشتت الإرتدادي backscatter، إبادة البوزيترون، التجميع التوافقي coincidence summing، والأشعة المتألقة fluorescent X-rays. إضافة لذلك، تظهر أشرطة واسعة معروفة بـ Compton من تشتت الفوتونات غاما في الوماض وفي المواد المحيطة. ينجز تعيير الأداة باستعمال عينات معروفة أو نوكليدات مشعة التـي كانت أطياف طاقتها قد وصفت من قبل. يتنوع شكل الطيف الناتج مع تنوع الأداة المستعملة، بسبب عوامل مثل الفروق في شكل وحجم البلورة، في تدريع shielding المواد المستعملة، المسافة بين المصدر والمِكْشاف، وفي أنماط المُميز discriminator المُستخدم في محللات مدى النبض. عند استخدام الطيف لأجل استعراف النوكليدات المشعة فإنه من الضروري مقارنة الطيف مع ذلك الذي لعينة معروفة للنوكليد المشع المستحصل عليه بالأداة نفسها. تحت شروط متماثلة.

تصدر بعض النوكليدات المشعة، على سبيل المثال، اليود–125 أشعة مميزة ذات طاقة محددة تماماً والتـي تنتج ذُرى كهرضوئية photoelectric peaks في مقياس طيف غاما مناسب. وكذلك أشعة بيتا تتآثر مع الوماضات، لكن الأطياف هي مستمرة ومنتشرة وعموماً لا تستخدم لأجل استعراف النوكليد المشع أو لأجل كشف الشوائب المُصدرة لأشعة بيتا في المستحضر.

قياس طيف مِكشاف المُوصل الجُزئي Semiconductor detector spectrometry

يمكن الحصول على أطياف أشعة غاما وجسيمات بيتا باستخدام مكاشِف الحالة الصلبة solid state detectors لا تخضع الذُرى peaks الناتجة إلى المدى نفسه الذي يبديه الاتساع في قياس الطيف الومضانـي البلوري، والمَيز لفوتونات غاما ذات الطاقات المتشابه قد تحسن كثيراً. ومع ذلك، فإن فعالية مثل هذه المَكاشف أقل بكثير.

إن الطاقة اللازمة لخلق ثقب الكترون مزدوج electron-hole pair أو لتسريع الكترون من شريط التكافؤ valence band إلى شريط التوصيل conduction band في أي موصل جزئي هي أقل بكثير من الطاقة اللازمة لإنتاج فوتون في البلورة الومضانية. في قياس طيف أشعة غاما يستطيع مِكشاف من الجيرمانيوم المُنـزاح بالليثيوم lithium-drifted germanium تقديم ميز للطاقة بحدود 33% لأجل فوتون 1.33Mev للكوبالت –60، بالمقارنة مع 5.9% في بلورة 7.6–cm ×7.6–cm ليوديد الصوديوم والثاليوم المنشط.

تعداد الومضان السائل Liquid scintillation counting

الطريقة المُفضلة للتعداد، بالنسبة لقاذفات بيتا الضعيفة مثل ^{35}S و^{14}C و^{3}H، حيث يكون الامتصاص الذاتـي لجسيمات بيتا ذات الطاقة المنخفضة هاماً، هي طريقة الومضان السائل، والتـي يمكن استخدامها أحياناً أيضاً لقاذفات أشعة –X وجسيمات ألفا وأشعة غاما. إذا كانت العينة المُعدة للتعداد مذابة في أو ممزوجة مع، محلول مادة وماضة مناسبة، فتنقلب طاقة التلاشي من العينة إلى فوتونات ضوئية. وهذه يستشعر بها بواسطة مضخم ضوئي، الذي

يقلبها إلى نبض كهربـي، والتـي تكون شدته متناسبة مع طاقة الإشعاع البدئي. وهكذا، فالتعداد المتزامن للعديد من النوكليدات المشعة التـي تختلف عن بعضها في طاقة الإشعاع المنبعث يمكن إنجازه بمميزات discriminators مناسبة (محللات مدى النبض)، توفر فصلاً كافياً للطاقة. تقترب كفاءات الكشف من 95% لأجل ^{14}C و60% لأجل ^{3}H لأن الامتصاص الذاتـي هو بالحدود الدنيا.

تتكون الذائبة في الوماض عادة من مركب أروماتـي، مثل *p*-terphenyl أو 2,5–diphenyloxazlole (ذائبة أولية)، جنباً إلى جنب مع ذائبة ثانوية، مثل 1.4-di[2-(4-methyl-5-phenyloxazole)] benzene (Dimethyl-POPOP)، التـي تزيح طول موجة الضوء المُنبعث لتتوافق مع الحسابية الأعلى لأنبوب المُضخم الضوئي. يمكن استخدام المذيبات غير المزوجة مع الماء، مثل التولوين أو المذيبات المَزوجة مع الماء، مثل الديوكسان. وبغية تسهيل تعداد السوائل المائية، فقد استخدمت مذيبات خاصة. وبشكل بديل، يمكن عد العينات كالمُستعلقات في هلامات الوماض. وكوسيلة لبلوغ التوافق والمَزوجِية مع العينات المائية المُعدة للمقايسة، يمكن إدخال العديد من المضافات، مثل المواد الفاعلة في السطوح والعوامل المساعدة على الذوبان في الوماض. يجب ممارسة العناية لأجل التعيين المضبوط لإشعاعية العينة، عند تحضير العينة بحيث تكون متجانسة فعلياً. يسبب وجود الشوائب واللون في المحلول تناقصاً في عدد وطاقة الفوتونات التـي تصل إلى أنبوب مضخم الضوء؛ يعرف مثل هذا التناقص بالاستخماد quenching. يتطلب القياس المضبوط للإشعاعية إجراء تصحيح للفقد في سرعة العد الذي يعزى للاستخماد. تميل المحاليل الحاوية على وماضات عضوية للتحريض الضوئي وقد يتطلب الأمر تحضير العينات تحت ضوء مخفف وحِفظها في الظلام قبل إجراء التعداد.

التدريع الإشعاعي

Radiation Shielding

يتوجب استخدام تدريع كاف لحماية هيئة العاملين في المختبر من الإشعاع المؤين، ويتوجب تدريع أدوات القياس بشكل ملائم من الإشعاع القاعدي background radiation.

تعد الإشعاعات الفا وبيتا قابلة للتدريع بسهولة بسبب مجال نفاذها المحدود، بالرغم من أنه يجب الأخذ بعين الاعتبار إنتاج الإشعاع الانكباجي Bremsstrahlung من قبل الأخيرة (انظر لاحقاً).

يتنوع مجال جسيمات ألفا وبيتا بشكل متأصل مع تنوع الطاقة الحركية. فتعد جسيمات ألفا أحادية الطاقة monoenergetic ولها مجال من بضع سنتـي مترات في الهواء. يتبع امتصاص جسيمات بيتا، بسبب طيف طاقتها المستمر والتشتت، التابع الأسي تقريباً. ويتنوع مجال جسيمات بيتا في الهواء من بضع سنتـي مترات إلى بضع أمتار.

يعرف الإشعاع الثانوي الناتج من إشعاع بيتا عند الامتصاص من مواد التدريع بالإشعاع الانكباجي Bremsstrahlung ويشبه الاشعة –X الخفيفة في خاصتها في النفاذ. وكلما كان العدد الذري أكبر أو كثافة المادة

الماصة، كلما كانت شدة الاشعاع الانكباجي Bremsstrahlung المُنتج أكبر. تنتج العناصر منخفضة العدد الذري إشعاعاً انكباجياً منخفض الطاقة، الذي يمتص فوراً؛ لهذا، تستخدم المواد ذات العدد الذري المنخفض أو الكثافة المنخفضة، مثل الألومنيوم أو الزجاج أو البلاستيك الشفاف لأجل تدريع مصادر الإشعاع بيتا.

تنفذ أشعة غاما إلى العمق. ويعد توهين الإشعاع غاما في المادة أُسياً exponential ويعطى بدلالة طبقات القيمة النصفية half–value layers. وطبقة القيمة النصفية هي ثخانة مادة التدريع الضرورية لإنقاص شدة الإشعاع إلى نصف قيمتها البدئية. وإن درعاً ذو 7 طبقات قيمة نصفية هو من ثخانة تنقص شدة الإشعاع إلى أقل من 1% من أصل الشدة غير المدرعة للنشاط. تدرع عادة أشعة غاما بالرصاص. تتناقص أشعة غاما عكسياً مع مربع المسافة بين المصدر ونقطة المرجع reference. ويمكن إيداء (التعامل بالأيدي) handling المواد المشعة ذات القوة من رتبة عديدات الميلي كوري multimillicurie بشكل مأمون في المختبر باستخدام درع خاص و/أو بترتيب أقصى مسافة عملية ممكنة بين مصدر الأشعة والمُشغل باستخدام أدواة مثل جهائز الإيداء عن بعد remote–handling devices.

تعيين النقاوة النوكليدية المشعة

Determination of Radionuclidic Purity

الطريقة الأكثر استخداماً لأجل قاذِفات أشعة غاما gamma emitters لفحص النقاوة النوكليدية المشعة هي قياس طيف غاما gamma spectrometry. وهذه الطريقة ليست، مع ذلك، يقينية بشكل كامل بسبب:

(a) إن الشوائب القاذمة للغاما، عموماً، غير مكتشفة؛

(b) عندما تستخدم مكاشِف detectors يويد الصوديوم، قد تكون الذرى الكهرضوئية التـي تعزى إلى الشوائب متداخلة مع تلك الذرى التـي تعزى إلى النوكليد المشع الرئيسي، أو، بكلمات أخرى، إن درجة المَيز resolution للأداة المستخدمة غير كافية؛ يمكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام مِكْشاف موصل جزئي بالحالة الصلبة عالي المُيز، مثل مِكشاف الجيرانيوم المُزاج بالليثيوم (Ge:Li).

(c) إنه لمن الصعوبة بمكان، ما لم يتم تعيير الأداة مسبقاً بمصدر معياري لنوكليد مشع ذي نقاوة معروفة تحت شروط متماثلة هندسياً، تعيين فيما إذا كانت الذرى الإضافية ناتجة من الشوائب أو فيما إذا نتجت من الآثار الثانوية مثل التشتت الارتدادي backscatter أو التجميع التوافقي coincidence summation أو الأشعة المتألقة fluorescent X–rays.

من الممكن أن يتوسع مجال قياس طيف غاما باتجاهين: الأول، بملاحظة التبدلات في طيف المستحضر مع الزمن (وهذا مفيد خاصة لكشف وجود شوائب طويلة العمر في مستحضر نوكليد مشع قصير العمر)؛ الثانـي، باستخدام عمليات فصل كيميائية، حيث يمكن بواسطتها نزع النوكليد المشع بوسائل كيميائية وفحص النُمالة لأجل البحث عن الشوائب، أو حيث يمكن بواسطتها فصل شوائب نوعية كيميائياً ومن ثم يتم تقديرها. من الواضح أن الوسائل

الكيميائية سوف لن تفْصِل أية شائبة تكون نظيرية (من النظائر) isotopic مع النوكليد المشع الرئيسي.

متطلبات لأجل النقاوة النوكليدية المشعة Requirements for radionuclidic purity

وصفت المُتطلبات لأجل النقاوة النوكليدية المشعة بحسب أسلوبين:

1. بالتعبير عن المستوى الأدنـى للنقاوة النوكليدية المشعة. ما لم يبين بطريقة أخرى في الأفردوة الفردية، يجب أن لا يختلف طيف أشعة غاما، عندما يعين بقياس طيف غاما البسيط باستخدام مِكشاف يوديد الصوديوم، اختلافاً كبيراً عن ذلك الذي للمحلول المُقيس للنوكيلد المشع قبل بلوغ نهاية مدة صلاحيته. وكما نوقش أعلاه، إنه لمن الصعب وضع متطلبات أكثر دقة لأجل المستوى الأدنـى للنقاوة النوكليدية المشعة.
2. بالتعبير عن المستوى الأعظمي للشوائب النوكليدية المشعة النوعية في الأفردوات الفردية. عموماً، مثل هذه الشوائب هي تلك المعروف أنها من الممكن أن تظهر أثناء إنتاج المادة، مثلاً، الزئبق –203 في مستحضر الزئبق –197.

من الواضح أنه بينما تعد المتطلبات الآنفة الذكر ضرورية، فإنها هي نفسها غير كافية لضمان أن النقاوة النوكليدية المشعة للمستحضر كافية لأجل الاستعمال البشري. ويبقى متوجباً على المُصنع أن يفحص منتجاته بالتفصيل، وخاصة أن يفحص مستحضرات النوكليدت المشعة قصيرة العمر للبحث عن الشوائب طويلة العمر بعد مدة مناسبة من التلاشي. وفي هذا الأسلوب، يمكن للمصنع نفسه أن يقتنع بأن عملية التصنيع المستخدمة تنتج مواداً ذات نقاوة ملائمة. وبشكل خاص، يعين التركيب النوكليدي المشع لبعض المستحضرات بتعيين التركيب الكيميائي أو النظائري للمادة المستهدفة، التـي شععت بالنترونات، وينصح بإنتاج مستحضرات تجريبية عندما تستخدم وجيبات batches جديدة لمادة مستهدفة.

تعيين النقاوة الإشعاعية الكيميائية

Determination of Radiochemical Purity

يمكن دراسة النقاوة الإشعاعية الكيميائية بطرق متنوعة، ولكن طريقتـي استشراب الطبقة الرقيقة والاستشراب الورقي (انظر الصفحات 72-76) هما ذواتا أهمية خاصة، ويعين بعد استكمال الفصل، توزع الإشعاعية على المخطط الاستشرابـي. وعادة ما يكون وزن المادة المطبقة على مخطط الاستشراب صغيراً جداً (بسبب الحساسية الكبيرة لكشف الإشعاعية) ويجب توخي عناية خاصة في تفسير ما يتعلق بتشكّل الخَادِعات artifacts. يمكن استخدام بدل الاستشراب الرحلان الكهربـي لأجل الفصل (انظر الصفحات 96-99). وكما ذُكر آنفاً، فإن إضافة حملة carriers (مثل، المركبات الموافقة غير المشعة) لكل من الأدوية المشعة نفسها والشوائب المُشتبه بوجودها كليهما تعد مفيدة، وهناك، مع ذلك، خطورة عندما يضاف حامل غير نشيط (عاطل) للدواء المشع فقد يتآثر مع الشائبة الإشعاعية الكيميائية، مما يؤدي إلى تقليل تقدير هذه الشوائب. ثمة طريقة أخرى تكْتِنف رصد التوزع البيولوجي للدواء المشع

المحقون في حيوانات اختبار مناسبة.

تعيين النقاوة الكيميائية

Determination of Chemical Purity

تشير النقاوة الكيميائية إلى نسبة المستحضر Preparation الذي يكون بالشكل الكيميائي المُعين، بغض النظر عن وجود الإشعاعية؛ إذ يمكن تعيينها بالطرق المعادية للتحليل.

لا تدل النقاوة الكيميائية لمستحضر ما غالباً عن نقاوته الإشعاعية الكيميائية. يمكن أن تكون المستحضرات، خاصة تلك الناتجة من تفاعلات التبادل (على سبيل المثال، مستحضر من حمض اليودوهيبوريك الذي استبدلت فيه ذرات اليود–131 ببعض ذرات اليود)، ذات نقاوة كيميائية عالية لكنها يمكن أن تحوي شوائب ذات نشاط عال (وهذا يعنـي، أن وزناً زهيداً من أي شائبة قد يترافق مع كمية كبيرة من النوكليد المشع).

عموماً، الشوائب الكيمائية في مستحضرات المواد الدوائية غير مرغوب فيها فقط في حالة كونها سامة أو إذا كانت تعدل العمليات الفيزيولوجية التـي هي قيد الدراسة.

الاختبارات لأجل العقامة ومولدات الحمى

Tests for Sterility and Pyrogens

ثمة عدد من الأفرودات الخاصة بالأدوية المشعة تتضمن المتطلب بأن يكون المنتج عقيماً وخالياً من مولدات الحُمى. العمر النصفي لمنتجات الأدوية المشعة هو الذي يحدد بعد أن تنجز الاختبارات لأجل مولدات الحمى فقط قبيل الإطلاق release. يجب أن تنجز الاختبارات لأجل العقامة Tests for Sterility، عموماً، بشكل استعادي retrospectively.

اختبارات العقامة Sterility tests

يتوجب على المُصنع أن يبدأ باختبار العقامة في أقرب وقت ممكن وأن يقرأ النتائج بعد الإطلاق.

تقع مسؤولية خاصة على مصنع الأدوية المُشعة في توخي مصدوقية عملية التعقيم بكل الإجراءات المناسبة، التـي يمكن أن تتضمن التعيير الدقيق والمتواتر للمعقمات sterilizers واستخدام المُشعرات indicators البيولوجية والكيمائية لكفاءة عملية التعقيم.

اختبارات مولدات الحمى Pyrogen tests

يتحمل المُصنع أيضاً مسؤولية خاصة لضمان أن تكون كل المواد المستعملة في تحضير الأدوية المشعة معالجة بطريقة تضمن خلوها من مولدات الحمى. وصفت اختبارات مولدات الحمى في بعض الأفرودات حيثما يكون هناك أخطار معينة (أنظر أيضاً الصفحات 153-155).

إضافة عوامل كابحة للجراثيم

Addition of Bacteriostatic Agents

تورد حقَن الأدوية المشعة عادة في حاويات مختومة لكي تسمح بسحب جرعات متتالية في أوقات مختلفة. يتطلب دستور الأدوية الدولي بأن تحتوي مثل هذه الحقن على عامل كابح للجراثيم مناسب بتركيز ملائم.

يتخرب عادة العديد من العوامل الكابحة للجراثيم تدريجياً بتأثير الإشعاع في المحاليل المائية. يعتمد معدل التخرب على عدد من العوامل، تتضمن طبيعة النوكليد المشع والتركيز الإشعاعي للمحلول. وإنه لذلك ليس ممكناً دائماً وصف عامل كابح للجراثيم لأجل حقنه معينة من أي دواء مشع وبالنسبة لبعض المستحضرات تعد إضافة عامل ما غير مرغوبة؛ ولهذا السبب فإن اشتمال العوامل الكابحة للجراثيم ليس إلزامياً. يجب أن تبين طبيعة العامل الكابح للجراثيم، إذا ما وجد، على اللصاقة؛ يجب أن تورد الأدوية المشعة التـي أزمان انتهاء صلاحيتها أكثر من يوم واحد ولا تحتوي على أي عامل كابح للجراثيم بشكل مفضل في حاويات مفردة الجرعة.

متطلبات أخرى

Other Requirements

يجب أن تستجيب الأدوية المشعة التـي تعطى حقناً إلى المتطلبات ذات العلاقة لأجل الحقن في دستور الأدوية الدولي، باستثناء أنها لا تخضع للمتطلبات المعنية بحجم الحُقنة في حاوية مفردة الجرعة.

تاريخ انتهاء الصلاحية

Expiry Date

تتطلب الطبيعة الخاصة للدواء المشع أن يعين له مدة انتهاء صلاحية (أو تاريخ انتهاء الصلاحية)، لا ينصح بعدها باستمرار استعماله. تبدأ مدة انتهاء الصلاحية المُعينة بالتاريخ الذي يعبر فيه عن الإشعاعية على اللصاقة، ويمكن أن يبين بدلالة الأيام أو الأسابيع أو الأشهر. بالنسبة للنوكليدات المشعة ذات العمر الأطول، لا تزيد مدة انتهاء الصلاحية عن 6 أشهر. تعتمد مدة انتهاء الصلاحية على ثبات الإشعاع الكيميائي وعلى المحتوى من الشائبة النوكليدية المشعة ذات العمر الأطول في المستحضر قيد الاعتبار. في نهاية مدة الصلاحية، ستكون الإشعاعية قد تناقصت إلى مدى حيث تكون فيه نهاية الإشعاعية المتبقية غير كافية لتخدم الغاية المقصودة أو حيث يتوجب زيادة جرعة المكون الفعال كثيراً حيث تحدث استجابات فيزيولوجية غير مرغوبة. إضافة لذلك، التفكك الكيميائي أو الإشعاعي قد ينقص النقاوة الإشعاعية الكيمائية إلى مدى غير مرغوب فيه. وقد يكون محتوى الشائبة النوكليدية المشعة هو بشكل أن الجرعة الإشعاعية المفترض أن تعطى للمريض غير مقبولة.

التوسيم

Labelling

يتوجب، عموماً، أن تظهر المعلومات التالية على الحاوية مباشرة وبوضوح (مثلاً، الفيال vial):

1. اسم المستحضر؛
2. عبارة تدل على أن المستحضر هو مستحضر مشع؛
3. اسم المُصنع ومكان التصنيع؛
4. الإشعاعية الكلية الموجودة بالتاريخ المبين والساعة (عندما تكون مدة العمر النصفي أكثر من 30 يوماً تبين الأيام فقط)؛
5. تاريخ انتهاء الصلاحية أو مدة انتهاء الصلاحية؛
6. رقم أو دلالة أخرى بحيث يمكن من خلاله اقتفاء أثر تاريخ المُنتج (على سبيل المثال، رقم الوجيبة أو التشغيلة)؛
7. في حالة المحاليل، الحجم الكلي للمحلول؛
8. المتطلبات الخاصة للتخزين فيما يتعلق بدرجة الحرارة والضوء.

ملاحظة: في حالة المحلول، يمكن أن تذكر عبارة تبين التركيز المُشع بدلاً من العبارة التـي تبين الإشعاعية الكلية (مثلاً، ميلي كوري (mci) أو ميغا بيكيريل MBq في كل 1 مل من المحلول).

يخضع شحن المواد المشعة إلى تنظيمات وطنية أو دولية خاصة فيما يتعلق بالتعبئة والتوسيم الخارجي.

التخزين

Storage

يجب حفظ الأدوية المشعة في حاويات مغلقة جيداً وأن تخزن في باحة معينة لهذه الغاية. يجب أن تكون شروط التخزين بحيث يكون معدل جرعة الإشعاع العظمى التـي قد يتعرض لها الأشخاص مخفضاً إلى المستوى المقبول. يجب توخي العناية للاستجابة للتنظيمات الوطنية لأجل الحماية ضد الإشعاع المؤين. يمكن أن تعتم الحاويات الزجاجية تحت تأثير الإشعاع.

نعومة المساحيق والمناخل POWDER FINENESS AND SIEVES

A. المساحيق Powders

تفرق درجة خشونة أو نعومة أي مسحوق بحجم الفتحة الاسمي لثقب المنخل الذي يمكن للمسحوق أن يمر من خلاله، يعبر عنه بالمكرومتر (µm).

تستخدم المصطلحات التالية في وصف المساحيق:

مسحوق خشن Coarse powder (*2000/355*). المسحوق الذي تمر كل جسيمات عبر المنخل رقم 2000، ولا يمر أكثر من 40% عبر المنخل رقم 355.

مسحوق خشن باعتدال Moderately coarse powder (*710/250*). المسحوق الذي تمر كل جسيماته عبر المنخل رقم 710، ولا يمر أكثر من 40% عبر المنخل رقم 250.

مسحوق ناعم باعتدال Moderately fine Powder (*355/180*). المسحوق الذي تمر كل جسيماتة عبر المنخل رقم 355، ولا يمر أكثر من 40% عبر المنخل رقم 180.

مسحوق ناعم fine powder (180). المسحوق الذي تمر كل جسيماته عبر المنخل رقم 180.

مسحوق ناعم جداً very fine powder (125). المسحوق الذي تمر كل جسيماته عبر المنخل رقم 125.

عندما توصف نعومة المسحوق بدلالة رقم ما، فذلك يعنـي أن كل جسيمات المسحوق يجب أن تمر عبر المنخل المميز بذلك الرقم.

B. المناخل Sieves

تتميز المناخل السلكية المستعملة في نخل الأدوية المسحوقة بأرقام معينة، التـي تدل على حجم الفتحة الاسمي المعبر عنه بالمكرومتر (μm).

تصنع المناخل من أسلاك ذات مقاطع عبور دائرية، بالتوافق مع المواصفات المُعطاة في (الجدول 2).

الجدول 2. ثقوب المناخل السلكية Wire mash sieves

رقم المنخل Number of sieve (μm)	الحجم الاسمي للفتحة Nominal size of aperture (mm)	القطر الاسمي للسلك Nominal diameter of wire (mm)	باحة النخل التقريبية Approximate screening area (%)
48	0.90	2.00	2000
37	0.450	0.710	710
38	0.315	0.500	500
38	0.224	0.355	355
37	160	0.250	250
36	0.140	0.212	212
35	0.125	0.180	180
36	0.100	0.150	150
34	0.090	0.125	125
35	0.063	0.090	90
36	0.050	0.075	75
34	0.032	0.045	45

انتقى الحجم الاسمي لفتحة ثقوب المناخل السلكية بشكل رئيسي من بين تلك الموصى بها من معيار منظمة التقييس الدولية ISO – standard 565-1972.

الطرق الفيزيائية الكيميائية PHYSICOCHEMICAL METHODS

الاستشراب CHROMATOGRAPHY

تكْتِنف عمليات الاستشراب، عموماً، توزع الذائبة solute بين طورين، الأول منهما هو الطور المتحرك mobile والثانـي هو الطور المستقر stationary. يمكن أن يعمل الطور المتحرك بالامتزاز adsorption أو بالتقاسم partition (حيث، على سبيل المثال، يمكن لأي سائل غير مزوج مع الطور المتحرك أن يغلل (يلبس) coated على سطح دعامة صلبة solid support)، أو بتبادل الأيون ion exchange، أو بالنفوذ عبر الهلام gel permeation. يمكن لعملية الاستشراب، بالممارسة العملية، أن تكون تخليقاً معقّداً لظواهر فيزيائية عديدة في العديد من التطبيقات الصيدلانية؛ بالتأكد قد يتأثر العديد من الإجراءات الاستشرابية التـي تعد وكأنها طرق تقاسمية بشكل كبير بتأثيرات الامتزاز.

وهكذا فالاستشراب هو ببساطة طريقة للفصل separation وهو بذاته لا يسمح بقياس الاستعراف (تعيين الهوية) identification ولا بالقياس الكمي، إنما يعد توليفة من الاستشراب مع طرق مناسبة للكشف detection وللقياس أطلق عليه توافقياً "طريقة استشرابية للتحليل chromatographic method of analysis".

يمكن أن تصنف أنماط الاستشراب المفيدة في التحليل الصيدلانـي، توافقياً، حسب ثلاث مجموعات واسعة. ففي الطرق المُسطحة، planar methods، ينجز الاستشراب بجعل الطور المتحرك ينساب فوق وعبر طبقة من مادة ممتزة adsorbent (الاستشراب الورقي والطبقة الرقيقة paper and thin-layer chromatography). وفي طرق الأعمدة، تكدس المادة المُمتززة داخل أعمدة، والتـي يمكن أن تكون من النمط المفتوح التقليدي أو النمط المغلق ومصممة لمقاومة ضغوط كبيرة بحيث يمكن ضخ الطور المتحرك عبر العمود بسرعة عالية (الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز high performance liquid chromatography). أما الاستشراب الغازي فهو حالة خاصة من الاستشراب على العمود حيث يكون فيه الطور المتحرك هو الغاز بدلاً من السائل ويتوجب أن تكون الذوائب solutes أجساماً طيارة أو تجعل طيارة بتعريضها لدرجات حرارة مرتفعة و/أو بقلبها إلى مشتقات طيارة.

لا توجد أية طريقة استشرابية واحدة ملائمة لكل الأغراض، ولهذا فلكل طريقة استشراب حسناتها ومساوئها. تعد معظم الطرق المُسطحة بسيطة وفعالة وتتطلب معدات غير مكلفة (بالرغم من توافر بعض ملحقاتها الإضافية المعقدة)؛ تعد هذه الطرق مفيدة لأجل غايات الاستعراف identification والتحري ولكنها أقل ملائمة للتطبيقات الكمية الدقيقة. من الممكن أن تستعمل طرق الأعمدة الأقدم دون تكلفة كبيرة ولكنها غالباً ما تستغرق وقتاً طويلاً ومملاً في الإنجاز. تحتاج طرق الاستشراب الرفيع الإنجاز والغازي أجهزة خاصة ولكنها تعطي فصلاً separations سريعاً وفعالاً ملائماً للقياس الكمي الدقيق للمكونات. تعد مثل هذه الطرق ذات قيمة خصوصاً في تعيين determination المقادير الصغيرة من الشوائب. إلا أن ثمة عقبات قد فَرضت نفسها على قيمة الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز لأنه يفتقر لوجود طرق تطبيقية شاملة للكشف detection وعلى قيمة الاستشراب السائل الغازي من خلال أن العديد من

المركبات هي مركبات غير طيارة أو غير ثابتة حرارياً.

استشراب الطبقة الرقيقة

Thin –layer Chromatography

المادة المُمتزة adsorbent في استشراب الطبقة الرقيقة عبارة عن طبقة رقيقة متجانسة (عادة بثخانة 0.24 ملم تقريباً) من مادة جافة مسحوقة بنعومة مطبقة على دعامة صلبة، مثل صفيحة زجاجية أو رقاقة من الألومنيوم أو البلاستيك plastic. يسمح للطور المتحرك أن يتحرك عبر سطح الصفيحة (عادة بالفِعل الشعري capillary action) وقد تعتمد عملية الاستشراب على الامتزاز adsorption أو التقاسم partition أو توليفة من كليهما، اعتماداً على المادة المُمتزة ومعالجتها وطبيعة المذيبات المستخدمة. توضع الصفيحة، طيلة مدة إجراءات الاستشراب في حجيرة الاستشراب (مصنوعة عادة من الزجاج لكي يسمح بمراقبة حركة الطور المتحرك باتجاه أعلى الصفحة)، التـي عادة ما تكون مشبعة ببخار المذيب. أما الدعائم الصلبة المستخدمة فهي غالباً هلامة السيليكا Silica gel، كيس الجوهر Kieselguhr، الألومينا alumina، والسلولوز cellulose، يمكن أن يضاف إليها دعامة ملائمة، على سبيل المثال تضاف سلفات الكالسيوم لأجل تعزيز الالتصاق على الصفيحة. يمكن أن تشرب الطبقة المحضرة prepared layer بمواد دارِئة لتوفير طبقات حمضية أو متعادلة أو قاعدية basic، أو بمواد أخرى، مثل نترات الفضة، موجهة لتعديل خواص الطبقة المحضرة. تتكون الطبقة، في بعض الحالات، من مادة مبادلة للأيون. يسمح هذا المجال الواسع من الطبقات المتوافرة، المستخدمة بالاقتران مع نظم مذيبات مختلفة، بتغير لا محدود تقريباً لقوة الفصل مما يجعل من استشراب الطبقة الرقيقة الطريقة المفيدة في التحليل الصيدلانـي.

إضافة إلى اقتران استشراب الطبقة الرقيقة بالاستعراف (تعيين الهوية) identification، فيمكن أن يستخدم لأجل مقارنة سلوك المادة المُراد تعيين هويتها مع تلك المادة التـي تعد معيارية standard، عادة ما تكون عينة حقيقة موثقة للمادة قيد الفحص. إذا ما تحركت المادتان مسافتين متماثلتين أثناء عملية الاستشراب وإذا ما تحركت المادتان، عند مزجها مع بعضهما وإخضاعهما للاستشراب، كمادة واحدة (مفردة)، فإنه يفترض أن المادتين متماثلتان. ويتقوى هذا الافتراض بإعادة الإجراءات باستخدام نظام مختلف من الاستشراب؛ عموماً، إذا سلكت مادتان سلوكاً متماثلاً في ثلاثة نظُم أساسية مختلفة فيصبح افتراض الهوية قوياً جداً.

إنه لمن الملائم لأجل غايات الاستعراف (تعيين الهوية) تحديد المسافة النسبية التـي تتحركها مادة غير معروفة نسبة إما إلى المسافة التـي تعطيها مقدمة المذيب أو إلى المسافة التـي تقطعها المادة المرجعية المعيارية. ففي مخطط الاستشراب لأي مركب، تعرف المسافة المقطوعة على المادة المُمتزة لمركب معين نسبة إلى المسافة المقطوعة بالحافة المتقدمة للمذيب (أو الطور المتحرك)، مقيسة كلتيهما ابتداءً من نقطة تطبيق مادة الاختبار، كقيمة R_f للمادة في النظام الاستشرابـي المطبق، وهي قيمة مرجعية. وتعرف نسبة المسافتين المقطوعتين من المركب والمادة المرجعية المبينة على

إنها قيمة R_r. وفي الممارسة العملية، يمكن لقيم R_f أن تختلف اختلافاً كبيراً وفقاً للشروط التجريبية الدقيقة بحيث تعطي قيمة R_r المعينة مقابل المادة المرجعية التـي تم إجراء الاستشراب لها على السطح نفسه قيمة عددية معول عليها أكثر. وأكثر من التعويل، مع ذلك، هي المقارنة مع عينة حقيقية كما هو موصوف أعلاه وهذا هو الإجراء المستخدم عادة لأجل غايات دستور الأدوية.

بغية تعيين موقع مادة غير ملونة على مخطط استشرابـي مطور فإنه من الضروري عادة معالجة مخطط الاستشراب مع كاشف يستطيع إما سفع Char المواد المنفصلة أو قلبها إلى مشتقات ملونة أو متألقة. وهناك بديل مناسب قابل للتطبيق تكراراً هو إنجاز الاستشراب على سطح مشرب بمادة تتألق بقوة عند الفحص تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية قصيرة الموجة. تظهر باحات الصفيحة المُحتلة بالمواد التـي تمتص الأشعة بطول الموجة المستخدم على شكل بقع عاتمة على خلفية متألقة. في حالات خاصة، ثمة وسائل للتعرف يمكن استخدامها، على سبيل المثال، الكشف عن الإشعاعية حيث تكون المركبات الموسومة قد فُصلت أو الاستجابة المكروبيولوجية حيث تكون المضادات الحيوية قيد الدراسة.

الاستعمال الأكثر قيمة لاستشراب الطبقة الرقيقة في العمل الصيدلانـي هو لأجل توفير وسيلة لتقدير المستويات المنخفضة من الشوائب في المواد الطبية، ولهذه الغاية تطبق المادة على السطح الاستشرابـي، وبعد إنجاز الاستشراب، تقارن أي بقع ثانوية المفترض أن ترى في مخطط الاستشراب بعد إظهارها للعيان بطريقة مناسبة من حيث الحجم والشدة مع تلك البقع ذات التركيز المنخفض العائدة للشوائب المتوقعة والمُحملة على السطح الاستشرابـي للصفيحة نفسها وبالوقت نفسه. تتطلب مثل هذه الإجراءات أن تكون الشوائب المتوقعة متوافرة وفي بعض الأفردوات يتطلب الأمر استعمال عينات حقيقية من الشوائب. في حالات عديدة، لا تتوافر مثل هذه الشوائب وفي مثل هذه الحالات فإنه من الممكن غالباً مقارنة البقع الثانوية التـي تنشأ من الشوائب الزهيدة مع البقعة الناتجة بتنفيذ الاستشراب على الصفيحة نفسها باستخدام حمولة loading منخفضة مناسبة من المادة قيد الفحص. وهذه الحيلة (الوسيلة) غير ممكنة دائماً لأن الشوائب والمادة قيد الفحص قد تستجيب بأشكال مختلفة لطريقة الإظهار revelation، لكنها توفر غالباً معياراً مقبولاً يمكن الحُكْم من خلاله على مستوى الشائبة في المادة قيد الفحص. ثمة إجراء ثالث حيث يمكن الدفاع عنه أو تأييده وهو تطبيق مقدار معين عن المادة المفحوصة بحيث، بعد إنجاز الاستشراب، لن تظهر بقع ثانوية إذا كانت العينة نقية بشكل مقبول، وهذا الإجراء هو الأقل قبولاً من الطرق الثلاث لأن إمكانية رؤية بقعة ثانوية هي مسألة شخصية وبسبب أن شدة البقع على مخطط الاستشراب قد تختلف بشكل كبير من وقت لآخر اعتماداً على الشروط الدقيقة للاستشراب.

ومن أجل إجراءات القياسات الكمية يمكن نزع البقعة من الصفيحة، وشطف المادة بمذيب مناسب ثم تعين بطريقة حساسة بكفاية، مثل قياس الطيف الضوئي، إما مباشرة أو بعد المعالجة بتفاعل كيميائي. في بعض الحالات، يمكن إنجاز

القياس الكمي بقياس شدة البقعة بمساعدة مقياس الكثافة التفريسي ثم مقارنة لاحقة للشِدة مع الشدات الناتجة من كميات معيارية للمادة نفسها ومعالجة بشكل مشابه.

يمكن تحسين فصل المواد عن بعضها بعضاً باستشراب الطبقة الرقيقة أحياناً بإجراء تطوير متعدد (عندما يترك مخطط الاستشراب chromatogram ليجف ومن ثم يخضع مرة ثانية لنظام الاستشراب نفسه)، أو بتطوير مستمر (عندما يترك الطور المتحرك ليتبخر باستمرار من النهاية العليا لسطح المادة المُمتزه adsorbent surface)، أو بالاستشراب ثنائي الأبعاد (عندما تترك الصفيحة الاستشرابية لتجف، ثم تقلب بزاوية قائمة، وتخضع للاستشراب مرة ثانية، عادة باستخدام نظام مذيب مختلف عن ذلك الذي استعمل في الاستشراب البدئي). يجب توخي الحذر في تفسير نتائج مخطط الاستشراب عندما تستخدم عمليات تجفيف وسيطة، لأن تفكك المادة قيد الاستشراب، بتأثير الأكسدة مثلاً، قد يحدث على الصفيحة. تعد عملية الاستشراب ثنائية الأبعاد بشكل خاص ذات قيمة معتبرة في الحكم على فيما إذا حدث أي تبدل كيميائي أثناء عملية تطور الاستشراب. إذا ما طُور مزيج مواد أولاً في اتجاه واحد ومن ثم في اتجاه عمودي على الأول باستخدام المذيب نفسه فالمواد المنفصلة سوف تقع على خط قطري عبر الصفيحة إذا لم تنتج خادعات artifacts.

في استشراب الطبقة الرقيقة ترز عادة المادة المُمتزة بشكل طبقة رقيقة متجانسة الثخانة على صفيحة داعمة. ويمكن أن يتم ذلك في المختبرات التحليلية ولكنه من الممكن والملائم الحصول على سطوح استشرابية محضرة تجارياً مغللة (مطلية) على صفائح من الزجاج أو البلاستيك أو على رقائق معدنية. ولسوء الحظ، إن حساسية عملية الاستشراب للتبدلات الطفيفة في الشروط التجريبية تجعل من هذه الصفائح المتوافرة تجارياً غير قابلة دائماً للتبادل فيما بينها أو للتبادل مع صفائح ملبسة (مطلية) بطريقة مشابهة ظاهرياً في المختبر. وإن صفيحة ملبسة بهلامة السيليكا silica gel محضرة صناعياً قد تعطي مواصفات فصل مختلفة عن صفيحة ملبسة في المختبر ومحضرة باستخدام مادة التلبيس (الطلي) نفسها المستخدمة في الصناعة، وتوجد أمثلة حيث أن طريقة للفصل مبتكرة، مقبولة وكاملة، يستخدم بحسبها صفائح محضرة في المختبر تفشل عندما يستخدم بحسبها صفائح محضرة صناعياً مسبقاً والعكس صحيح. ولهذا يجب توخي الحذر الشديد عند التحول من نمط معين لصفيحة الاستشراب إلى نمط آخر ويجب تقييم ملائمة نمط الصفيحة دائماً قبل الوثوق به.

يجب حماية الحجيرة الاستشرابية التـي يتم فيها الاستشراب من الضوء إذا ما كانت المواد المفحوصة غير ثابتة في الضوء. وفي كل الأحوال، يجب أن توضع حجيرة الاستشراب في موقع لا تصل إليه أشعة الشمس بشكل مباشر لأنه قد تنكسر الأشعة بدرجات مختلفة بسبب عيوب في جدران حجيرة الاستشراب الزجاجية. وهذا مما يؤدي في الباحات مرتفعة الحرارة على الصفيحة الاستشرابية إلى انسياب شاذ (غريب الأطوار) للطور المتحرك.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

تفترض الطرق المذكورة لاحقاً استخدام صفيحة استشرابية محضرة في المختبر لكنها مسبقة التلبيس precoated، منشطة إذا كان ذلك ضرورياً، ويمكن استخدامها شريطة إن تبدي ملاءمة مع التطبيق الخاص المُزمع إنجازه.

وتتكون المُعدات من:

- جهيزة لنشر spreading طبقة متجانسة الثخانة لمادة التلبيس (التغليل) على الصفائح بالثخانة المرغوبة؛
- صفائح بطول 200 ملم وعرض كافٍ لوضع عدد المحاليل المطلوب فحصها والمحاليل المرجعية؛
- حجيرة استشرابية من مواد شفافة، عادة الزجاج، ذات غطاء يغلق بإحكام، ومن حجم مناسب للصفائح المستخدمة.

تحضر روبة slurry من مادة التلبيس (التغليل، الطلي)، باستخدام جهيزة النشر، تلبس الصفائح النظيفة بعناية كبيرة بطبقة ذات ثخانة قرابة 0.25 ملم، ما لم يشار إلى غير ذلك في الأفردوة. تترك الصفائح الملبسة لتجف في الهواء وتسخن لتتنشط، ما لم يشار إلى غير ذلك في الأفردوة، بدرجة حرارة 110م° مدة 30 دقيقة، ثم تترك لتبرد. إذا لم تكن الصفائح موجهة للاستعمال مباشرة، تخزن في مجفف يحوي هلامة السيليكا، مجفف، R. ينـزع شريط ضيق (2-5 ملم) من المادة المُلبسة من الجانبين العموديين للصفيحة.

يتم إجراء الاختبار تحت شروط حجيرة مشبعة، إذا لم يشار إلى غير ذلك في الأفردوة. ولبلوغ مثل هذه الشروط، تبطّن الحجيرة الاستشرابية بورق الترشيح ويصب داخل الحجيرة كمية كافية من الطور المتحرك حتـى يتشبع ورق الترشيح ويوضع طبقة من هذا الطور بعمق قرابة 5 ملم. تغلق الحجيرة وتترك للاستقرار مدة 1 ساعة على الأقل في درجة حرارة الغرفة.

الطريقة Method

يجب أن تنجز كل العمليات التـي تعرض فيها الصفيحة إلى الهواء بشكل مفضل في رطوبة نسبية من 50-60%. يطبق حجم المحلول بحسب ما هو محدد في الأفردوة بشكل بقعة ملتزة، يفضل أن لا يزيد قطرها عن 4 ملم. ينجز التطبيق باستخدام مِمص مِكروي micropipette أو مِحقنة أو أي أداة مناسبة. يجب أن توضع البقعة على قرابة 1.5سم من الحافة الدنيا ولا أكثر من 1.5سم من الجانبين العموديين للصفيحة. وعندما يكون هناك أكثر من مخطط استشرابـي واحد للإنجاز على الصفيحة نفسها، يجب أو توضع البقع على بعد لا يقل عن 1.5 سم من بعضها بعضاً وعلى خط موازن للحافة الدنيا للصفيحة. عندما يتبخر المذيب كاملاً، توضع الصفيحة في حجيرة الاستشراب، مع التأكد من أن تكون الصفيحة عمودية كلما كان ذلك ممكناً وأن تكون نقاط تطبيق العينات فوق مستوى سطح الطور المتحرك. تغلق الحجيرة ويحافظ عليها بدرجة حرارة ثابتة. يترك الطور المتحرك للصعود، عادة حتـى 15سم، تنـزع الصفيحة من حجيرة الاستشراب، ويعلم موقع جبهة (مقدمة) المذيب (الطور المتحرك) وتجفّف كما هو

موصوف في الأفردوة.

الاستشراب الورقي
Paper Chromatography

الطور المستقر stationary في الاستشراب الورقي هو صفيحة من الورق من نسيج وثخانة ملائمين، التـي قد تكون أحياناً مشربة بالطور السائل الذي لا يكون مزوجاً مع الطور المتحرك.

يعد الفَصل الاستشرابـي الورقي عادة أبطء بكثير مما عليه الحال في استشراب صفائح الطبقة الرقيقة والطريقة هي بشكل عام غير متعددة الاستعمالات لأن درجة اختلاف الطور المستقر محدودة جداً. فوق ذلك، ليست ممكنة الاستخدام عند استعمال كواشف كشف أكالة Corrosive والتـي تستخدم بشكل واسع عندما تكون المادة المُمتزة هي مادة لا عضوية ملبسة على صفيحة زجاج. وبرغم ذلك، لم تزل طريقة الاستشراب الورقي مفيدة ويحقق فيها فَصل جيد لبعض المواد والذي ابتكر أصلاً باستخدام الورق ولولاه لم يكن لينتقل بنجاح على صفيحة الطبقة الرقيقة. وبالنسبة للقياسات الكمية ونصف الكمية فتعد هذه الطريقة أسهل وأكثر فعالية، عندما يتوجب قطع الباحة المطلوبة وشطْف المكونات المفصوله، من النـزع الكامل لطبقة المسحوق لأجل شطف المكونات الفعالة في استشراب الطبقة الرقيقة.

ينطبق مفهوما القيمتين R_f وR_f المناقشان في استشراب الطبقة الرقيقة بشكل متساوٍ على الاستشراب الورقي. وبسبب طبيعة المادة المُمتزة فإنه من الممكن إنجاز الاستشراب الورقي حسب الطريقة النازلة descending أو الطريقة الصاعدة ascending.

الأجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

الاستشراب الورقي النازل Descending paper chromatography

يتكون الجهاز من حجيرة زجاجية ذات أبعاد ملائمة لتركيب الورق الاستشرابـي المستعمل، وذات غطاء زجاجي يغلق بإحكام. يوجد في الغطاء ثقب قطره قرابة 1.5 سم يغلق بقضيب زجاجي ثقيل أو بسدادة. يعلق في القسم الأعلى من الحجيرة حوض المذيب بوساطة جهيزة، عادة قضيب من الزجاج، لأجل مسك الورقة الاستشرابية. يوجد في كل جانب من الحوض، بالتوازي مع، وفوق حوافه العليا، قضيبان دليلان لدعم الورقة بطريقة لا يحدث فيها تماس بين أي جزء منها وجدران الحجيرة. يتكون الورق الاستشرابـي من ورق ترشيح مناسب، مقطع حسب شرائط بطول كافٍ وبأي عرض ملائم بين 2.5 سم وطول الحوض؛ تقطع الورقة بحيث يسير الطور المتحرك باتجاه السطح المُحبب grain للورقة.

الطريقة Method

يوضع في قاع الحجيرة الاستشرابية طبقة بعمق 2-3 سم من الطور المستقر المُعين في الأفرودة، تغلق الحجيرة، وتترك

للاستقرار مدة 24 ساعة بدرجة حرارة ثابتة. يفضل إنجاز كل العمليات التـي تعرض أثناءها الورقة إلى الهواء بدرجة رطوبة نسبية قرابة 50%. يحافظ على الحجيرة تحت هذه الشروط طيلة مدة الإجراءات اللاحقة. يرسم خط ناعم أفقي بقلم رصاص عبر الورقة على مسافة معينة من إحدى النهايتين بشكل عندما تثبت هذه النهاية في حوض المذيب يكون القسم الباقي من الورق معلقاً بشكل حر فوق قضيب الدلالة ويكون هذا الخط على مسافة بضع سنتـي مترات تحت قضيب الدلالة وموازياً له. يطبق باستخدام مِمص مِكروي micropipette أو محقنة أو أي أداة أخرى على بقعة معلمة بخط قلم رصاص حجم المحلول المعين في الأفرودة. إذا كان من المتوقع أن ينتج الحجم الكلي للمحلول المفترض تطبيقه بقعة ذات قطر أكبر من 10 ملم، فيطبق المحلول حسب أجزاء، يترك كل منها ليجف قبل التطبيق التالي. عندما ينجز أكثر من مخطط استشرابـي واحد على شريط الورق نفسه، تترك مسافة بطول لا يقل عن 3 سم على خط قلم الرصاص بين المحاليل المطبقة. تغرز الورقة داخل حجيرة الاستشراب، يغلق الغطاء، وتترك للاستقرار مدة 90 دقيقة. يدخل في حوض المذيب، عبر الثقب الموجود في الغطاء، كمية كافية من الطور المتحرك المُعين في الأفرودة، تغلق الحجيرة وتترك لتتطور عملية الاستشراب حتـى المسافة الموصوفة أو الزمن المحدد. تنـزع الورقة من حجيرة الاستشراب وتترك لتجف في الهواء. يجب حماية الورقة من الضوء الساطع أثناء عمليات الاستشراب والتجفيف.

الاستشراب الورقي الصاعد Ascending paper chromatography

يتكون الجهاز من حجيرة زجاجية ذات أبعاد ملائمة لتركيب الورق الاستشرابـي المستعمل، وذات غطاء زجاجي يغلق بإحكام. يوجد في أعلى الحجيرة جهيزة تعلق الورقة الاستشرابية ويمكن أن يخفض مستواها دون فتح الحجيرة. يوجد في قاع الحجيرة صحن معد لاحتواء الطور المتحرك الذي يمكن تخفيض الورقة إلى مستواه. تتكون الورقة الاستشرابية من ورقة ترشيح ملائمة، مقطعة حسب شرائط بطول كاف وبعرض لا يقل عن 2.5 سم؛ تقطع الورقة بحيث يسير الطور المتحرك باتجاه السطح المحبب للورقة.

الطريقة Method

يوضع في الصحن طبقة بعمق 2-3سم من الطور المتحرك المحدد في الأفرودة. وإذا ما حدد في الأفرودة، يسكب الطور المستقر بين جدران الحجيرة الاستشرابية والصحن. تغلق الحجيرة الاستشرابية وتترك للاستقرار مدة 24 ساعة بدرجة حرارة ثابتة. يحافظ على الحجيرة بهذه الدرجة من الحرارة طيلة مدة الإجراءات اللاحقة. يفضل إنجاز كل العمليات التـي تعرض أثناءها الورقة إلى الهواء بدرجة رطوبة نسبية قرابة 50%. يرسم خط ناعم أفقي بقلم رصاص عبر الورقة على مسافة 3 سم من إحدى النهايتين. ويطبق باستخدام مِمص مِكروي أو مِحقنة أو أي أداة أخرى على بقعة معلمة بخط قلم الرصاص حجم المحلول المُعين في الأفرودة. إذا كان من المتوقع أن ينتج الحجم الكلي للمحلول المفترض تطبيقه بقعة ذات قطر أكبر من 10 ملم، فيطبق المحلول حسب أجزاء، يترك كل منها ليجف قبل التطبيق التالي. عندما ينجز أكثر من مخطط استشرابـي واحد على شريط الورق نفسه، تترك مسافة بطول لا يقل عن 3 سم

على خط قلم الرصاص بين المحاليل المطبقة. تغرز الورقة داخل حجيرة الاستشراب، يغلق الغطاء، وتترك للاستقرار مدة 90 دقيقة. تخفض الورقة إلى داخل الطول المتحرك المحدد في الأفرودة، وتترك لتتطور عملية الاستشراب حتـى المسافة الموصوفة أو الزمن المحدد. تنـزع الورقة من حجيرة الاستشراب وتترك لتجف في الهواء. يجب حماية الورقة من الضوء الساطع أثناء عمليات الاستشراب والتجفيف.

الاستشراب على العمود
Column Chromatography

في الاستشراب على العمود الامتزازي adsorption column chromatography: يحشى الدعام الصلب solid suupport (مثلاً، الألومينا المنشطة أو السلولوز المسحوق أو حمض السيليسيك silicic acid أو كيس الجوهر kieselguhr) كجسم صلب جاف أو كروبة slurry داخل أنبوب (من الزجاج أو البلاستيك أو أي مادة مناسبة) له فتحة محددة (عادة يكون محمياً بقرص زجاجي محجر) لأجل تدفق الطور المتحرك. يضاف محلول المادة التـي ستخضع للاستشراب حتـى قمة العمود ويترك لينساب داخل المادة المُميزة adsorbent؛ يدخل عندئذ المذيب الذي يكون الطور المتحرك في قمة العمود ويترك لينساب إلى الأسفل إما بفعل الثقالة أو بتطبيق ضغط إيجابـي؛ يجب توخي العناية أثناء الإجراء لضمان أنه لا تجف قمة العمود. يرصد المحلول الصبوب effluent (المعروف باسم الشطافة eluate) إما بأسلوب مستمر (مثلاً، بالانسياب عبر حجيرة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية) أو بأسلوب تدريجي (مثلاً، بتجميع الأقسام بحسب فواصل زمنية محددة معينة بالزمن أو بالحجم أو بوزن الشطافة ويفحص بالتتالي كل قسم لأجل الكشف عن المكون المفصول). أدت الحاجة للفحص الإفرادي للعديد من الأجزاء بغية الحصول على تقدير كمي كامل للمواد إلى تقهقر استعمال الإجراءات الاستشرابية على العمود التقليدي في السنوات القليلة الماضية؛ هناك من يرغب بالاستمرار في استعماله نظراً لوجود نزعة طبيعية لتفضيل طرق الكشف والتعيين القابلة للتكيف مع العمليات الأتوماتيكية.

في الاستشراب على العمود التقاسمي partition column chromatography: يمتز طور مستقر سائل، الذي يجب أن يكون غير مزوج مادياً مع الطور المتحرك، إلى سطح المادة المُمتزة الصلبة solid adsorbent. يطبق الاستشراب كما هو موصوف لأجل الاستشراب على العمود الامتزازي، إذ يكون الطور المتحرك قد أشبع بالطور المستقر قبل استعماله للشطف elution. عادة ما تكون المادة المُمتزة الصلبة في الاستشراب التقاسمي قطبية وكذلك يكون الطور المستقر المُمتز قطبياً تجاه الطور المتحرك. المادة المُمتزة الأكثر استخداماً في هذا الخصوص هي التراب السيليسي siliceous earth الذي له حجم جزئية مناسب حتـى يسمح بانسياب مباشر للطور المتحرك. في بعض الحالات يكون الاستشراب التقاسمي في الطور العكُوس *reverse-phase* مفيداً؛ في هذه الحالة تجعل المادة المُمتزة القطبية غير قطبية بالمعالجة مع السيلان silanizing أو بوسائل أخرى، مثل المعالجة مع البرافينات paraffins، ويكون الطور المستقر المُمتز

أقل قطبية من الطور المتحرك.

في نظم التقاسم هذه يتحكم بدرجة تقاسم أي مركب بواسطة معاملة التوزعي distribution coefficient بين الطورين السائلين، و، في حالة المركبات التـي تتفارق dissociate، بواسطة الباهاء الأكثر قطبية من الطورين. يمكن إنجاز الشطف الانتقائي لمكونات أي مزيج بالتبدلات المتتالية في الطور المتحرك أو بتبديل باهاء الطور المستقر باستخدام طور متحرك يتكون من محلول من أي حمض أو أساس في أي مذيب عضوي.

الاستشراب بتبادل الأيونات Ion-exchange chromatography يمكن أن يعد حالة من الاستشراب حيث يحتوي الطور الصلب مادة مبادلة للأيونات، عادة تدعى راتين مبادل للأيونات ion-exchange resin.

يعرف المُبادل للأيونات على أنه المبادل العكُوس بين الأيون في المحلول والأيون الضد counter-ion للبلْمر الراتينـي، السلولوز المعدل، أو دعامة هلامة السيليكا المرتبطة؛ يمكن أن يمثل ذلك بالنسبة لـ H^+/Na^+ راتين مبادل للكاتيون الحمضي القوي على النحو التالي:

$$RSO_3H + Na^+ \leftrightarrows RSO_3Na + H^+$$

وبالنسبة لـ Cl^-/OH^- راتين مبادل للأنيون القاعدي القوي:

$$R'N(CH_3)_3\ OH + CI^- \leftrightarrows R'N(CH_3)_3CI + OH^-$$

يعتمد انتقاء الراتينات القوية أو الضعيفة، من كل نمط، على الباهاء الذي يفترض أن ينجز فيه التبادل وعلى أنماط الكاتيونات أو الأنيونات التـي ستتبادل. ومع ذلك، تستخدم الراتينات الحمضية والقاعدية القوية في معظم التطبيقات التحليلية. يمكن أن تختلف سعتها النوعية من 2 إلى 5 ميلي مول في كل 1 غ (قاعدة جافة). في الممارسة العملية، تستخدم زيادة (200 – 300%) من الراتين فوق المُتطلب الرياضي الكيميائي stoichiometric المحسوب.

تعد القوانين التـي تحكُم تفاعل التبادل معقدة، كونها توصف جزئياً بفعل الكتلة، الشحنة الأيونية، وعلاقات النشاط. ويستخدم معامل الانتقائية ليدل على أفضلية الراتين المُبادل لقَبط أيونين اثنين (أو أكثر) من المحلول. وعموماً يمكن القول، أن الراتين يتفاعل مع الأيونات ثنائية (أو أكثر) التكافؤ مفضلة على الأيونات أُحادية التكافؤ، وفي حالة الاختيار بين أيونات ذات التكافؤ نفسه، سيتفاعل الراتين مع الأيون الأثقل بشكل مفضل.

معالجة راتين مبادل الأيونات وتحضير العمود Treatment of the ion-exchange resin and preparation of the column: يغطس عادة الراتين المبادل للأيونات في الماء ويترك حتـى ينتبج مدة 24 ساعة؛ عندئذ يحشى داخل عمود ملائم و، في حالة الراتين المبادل للأنيونات، يقْلب إلى الشكل القاعدي بإمرار محلول هيدروكسيد الصوديوم (~80 غ/ل) TS عبر العمود بسرعة قرابة 3 مل في كل 1 دقيقة حتـى يصبح الصبوب effluent خالياً من الكلوريد، يتبع بالماء الخالي من ثنائي أكسيد الكربون R لنـزع القلوية alkalinity. في حالة الراتين المبادل للكاتيونات، ينجز القَلْب إلى الشكل الحمضي بإمرار حمض الهيدروكلوريك (~ 70 غ/ل) عبر العمود، يتبع بالماء الخالي من ثنائي أكسيد

الكربون R حتـى تصبح الغسالات متعادلة neutral.

يستخدم العمود المُحضر بأسلوب مشابه للعمود الموصوف لأجل الاستشراب على العمود الامتزازي باستثناء أنه لا يوجد حاجة لرصد الصبوب؛ وفقاً لنمط الراتين المُختار ونمط المادة قيد التعيين فيجمع حجم الصبوب المذكور عند تعيين محدد ويعاير بالحمض أو بالقاعدة بحسب ما هو مناسب، باستخدام مشعر مناسب.

بعد اكتمال التعيين، يمكن تجديد العمود المبادل للأيونات بالغسل إما بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (~80 غ/ل) TS، لأجل العمود المبادل للأنيونات، أو بمحلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS، لأجل العمود المبادل للكاتيونات، يتبع بالماء حتـى الحصول على تفاعل متعادل.

الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز

High - performance liquid chromatography

مقدمة Introduction

يعد الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز (HPLC) طريقة فَصل يمكن استخدامها لتحليل الجُزئيات العضوية والأيونات ions. ويقوم الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز (HPLC) على آليات الامتزاز adsorption أو التقاسم partition أو تبادل الأيونات ion exchange أو الاستبعاد الحجمي size exclusion، اعتماداً على نمط الطور المستقر stationary phase المُستخدم. يكْتِنف الـ HPLC طوراً مستقراً صلباً، عادة ما يكون مكدساً داخل عمود من الفولاذ المُقاوم للصدأ، وطوراً متحركاً Mobil phase سائلاً. وينتج فَصل مكونات أي محلول من الفرق بين ِنسب التوزع distribution النسبـي للذوائب solutes بين هذين الطورين.

يمكن أن يستخدم الـ HPLC لتقييم النقاوة purity و/أو تعيين محتوى العديد من المواد الصيدلانية. كما يمكن أن يستخدم لتعيين التركيب التصاوغي enantiomeric composition، باستخدام أطوار متحركة معدلة مناسبة أو أطوار مستقرة عديمة التناظِر المِرآتـي chiral. نادراً ما تحدث آليات فَصل واحدة من آليات الإمتزاز، التقاسم، مبادلة للأيونات والاستبعاد الحجمي بمفردها، لان هناك مبادئ عديدة تتداخل إلى حد ما في العمل بشكل متواقت.

الجهاز Apparatus

يتكون الجهاز من نظام ضخ pumping ومِحقَنة injector وعمود استشرابـي وأطوار مستقرة ومتحركة وأنابيب موصلة ولوازم fittings ومِكْشاف detector وجهيزة تجميع معطيات (حاسوب أو مكامِل أو مسجل).

نظام الضخ pumping system

يتطلب الـ HPLC نظُم ضخ لأجل إيتاء to deliver مقادير مقاسة من الطور المتحرك بسرعة انسياب ثابتة. وتتوافر نظُم ضخ يمكنها إيتاء المذيب من مستودع أو عدة مستودعات. ويجب أن تقلل تقَلبات الضغط من خلال

إمرار المذيب المُنضغط، مثلاً، عبر جهيزة تخميد النبض pulse. ويجب أن تكون الأنابيب واللوازم قابلة لمقاومة الضغوط الناشئة من نظام الضخ. يجهز العديد من مضخات الـ HPLC بإمكانية "جريان bleeding" النظام دون فُقاعات الهواء المنحصرة في السائل.

تعد الحواسب الحديثة أو نظُم الضخ المُضبطة بالمعالجات المِكْروية microprocessor قادرة على إيتاء مضبوط للطور المتحرك سواء ذي التركيب الثابت (الشطف المُساير isocratic elution) أو ذي التركيب المتغير (شطف مساير للمدروج gradient elution)، وفقاً لبرنامج محدد. ففي حالة الشطف المُساير للمدروج يمكن إنجاز مزج المذيب إما من خلال مضخة أو مضخات منخفضة أو عالية الضغط. وبحسب سرعة الانسياب flow rate وتركيب الطور المتحرك فيمكن توليد ضغوط تشغيل يصل مقدارها حتـى 42000 كيلو باسكال (6000psi) أثناء التحليل الروتينـي.

المِحقنة Injector

يدخل عادة محلول العينة في الطور المتحرك المتدفق عند رأس العمود أو قريباً منه باستخدام نظام حقن يعتمد على صِمام حقن مصمم بحيث يستطيع العمل في الضغط العالي. ويكون لمثل نظام الحقن هذا عروة ثابتة fixed-loop أو جهيزة حجم متغير يمكن تشغيلها يدوياً أو بِمعيان تلقائي auto-sampler. يمكن أن يؤدي المَلْء الجُزئي partial filling للعرى إلى دقة ضعيفة لحجم الحُقنة.

العمود الاستشرابـي Chromatographic column

تصنع الأعمدة عادةَ من الفولاذ المقاوم للصدأ، وهي بطول 50 و500 ملم وذات أقطار داخلية بين 2 و5 ملم. وغالباً ما تحشى بطور مستقر ذي حجم جسيمي من رتبة 5-10 مكرومتر. أما الأعمدة ذات الأقطار الداخلية الأقل من 2 ملم فيصطلح على تسميتها بأعمدة الأقطار الداخلية المِكروية (microbore). ومثالياً، يجب المحافظة على درجة حرارة الطور المتحرك والعمود أثناء التحليل. وتنجز أغلب عمليات الفَصل بدرجة الحرارة المحيطة العادية، إلا أنه يمكن تسخين الأعمدة لإعطاء كفاءة أعلى أفضل. وعادة، يجب أن لا تسخن الأعمدة فوق درجة حرارة 60م° بسبب احتمال تدرك الطور المستقر أو حدوث تبدلات في تركيب الطور المتحرك.

الأطوار المُستقرة stationary phases

ينجز فصل المواد الصيدلانية عادة من خلال تقاسم المركبات الموجودة في محلول الاختبار بين الطورين المتحرك والمستقر. تسمى نظُم الـ HPLC المكونة من أطوار مستقرة قطبية polar وأطوار متحركة لا قطبية nonpolar باستشراب الطور العادي normal-phase؛ أما التـي تتكون من أطوار مستقرة لا قطبية وأطوار متحركة قطبية فتسمى باستشراب الطور العكوس revered -phase.

وهناك العديد من أنماط الأطوار المستقرة المستخدمة في الـ HPLC وتشمل:

– سيليكيا غير معدلة أو ألومينا alumina أو غرافيت سميمي porous graphite، تستخدم في استشراب الطور العادي، حيث يعتمد فيه الفَصل على الفروق في الامتزاز؛
– ضرب من الدعامات المُعدلة كيميائياً محضرة من البلْمرات polymers أو السيليكا أو الغرافيت السميم، تستخدم في الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز ذي الطور العكُوس، حيث يعتمد فيه الفصل بشكل رئيسي على تقاسم الجُزيئات بين الطور المتحرك والطور المستقر؛
– راتين resin أو بلْمرات ذات مجموعة حمضية أو قاعدية، تستخدم في الاستشراب المُبادِل للأيونات، حيث يعتمد فيه الفَصل على التنافس بين الأيونات المُراد فصلها والأيونات الموجودة في الطور المتحرك؛
– سيليكا سميمية أو بلْمرات، تستخدم في استشراب الاستبعاد الحجمي، حيث يعتمد فيه الفَصل على الكتلة الجزيئية النسبية للجزيئات.

تعتمد معظم عمليات الفَصل على آليات تقاسم تستخدم السيليكا المعدلة كيميائياً كطور مستقر ومذيبات قطبية كطور متحرك (HPLC ذي الطور العكُوس). تتم مفاعلة سطح الدعامة support، مثلاً، مجموعات سيلانول silanol السيليكا مع كواشف سيلان silane متعددة لإعطاء مشتقات (نواتج) سيليل مرتبطة تكافؤياً covalently silyl derivatives تغطي عدداً متنوعاً من المقرات النشيطة active sites على سطح الدعامة. وتعد طبيعة الطور المرتبط bonded phase معلْماً هاماً لأجل تعيين خواص الفَصل للنظام الاستشراب ـي.

تظهر الأطوار المرتبطة المستخدمة الشائعة فيما يلي:

الأطوار المرتبطة الشائعة Common bonded phases

أكتيل octyl	$Si-(CH_2)_7-CH_3$	C_9
أكتاديسيل octadecyl	$Si-(CH_2)_{17}-CH_3$	C_{19}
فينيل phenyl	$Si-(CH_2)_3-C_6H_5$	C_6H_5
سيانوبروبيل cyanopropyl	$Si-(CH_2)_3-CN$	CN
امينوبروبيل aminopropyl	$Si-(CH_2)_3-NH_2$	NH_2
ديول diol	$Si-(CH_2)_3-OCH(OH)-CH_2-OH$	

يتوافر لأجل فصل المُصاوغات المِرآتية enantiomers، أطوار مستقرة خاصة معدلة كيميائياً (الاستشراب عديم التناظِر المِرآتـي chiral)، مثل، السيكلوديكسترينات، الألبومينات albumins.. الخ.

وكدليل، تعد أعمدة الطور العكوس التـي تقوم على السيليكا ثابتة عموماً في أطوار متحركة ذات باهاء ظاهري في المجال بين 2.0-8.0، لكن يجب مراجعة تعليمات مصنع الأعمدة قبل الاستعمال. وتعد الأعمدة الحاوية على جسيمات من مواد بلْمرية مثل بلْمر مشترك الستيرين والفينيل بنـزين styrene vinylbenzene copolymer ثابتة في مجال أوسع من الباهاء.

لم يزل يستعمل التحليل باستخدام الـ HPLC في الطور العادي المُستخدِم السيليكا غير المعدلة أو الغرافيت السميمي أو السيليكا المعدلة كيميائياً (مثلاً، سيانوبروبيل أو الديول) كطور مستقر مع طور متحرك لا قطبـي في بعض الحالات.

من أجل عمليات الفصل التحليلية فإن حجم الجُسيم للأطوار المستقرة الأكثر شيوعاً يتراوح بين 3 و10 مكرومتر. وقد تكون الجسيمات كروية أو غير منتظمة من مساميات porosities مختلفة وباحة سطح نوعية. في حالة الطور العكوس، يعبر عن مدى ارتباط الطور المستقر بحسب تحميل الكربون carbon-loading، أكثر من ذلك، قد تكون الأطوار المستقرة "مغطاة النهاية end-capped"، أي، يكون عدد مجموعات السيلانول الثُمالية residual silanol مخفضاً بعملية المَثْيلة. تسهم هذه المعالم بالسلوك الاستشرابـي لطور مستقر معين. يمكن أن يحدث تذييل الذرى tailing of peaks، بشكل خاص للمواد القاعدية، حينما تتواجد مجموعات السيلانول الثُمالية.

الأطوار المتحركة Mobile phase

يعتمد اختيار الأطوار المتحركة على سلوك الاحتباس retention المطلوب وعلى الخواص الفيزيائية الكيميائية للحليلة analyte.

بالنسبة للاستشراب السائل الرفيع الإنجاز في الطور العادي الذي يعمل بأطوار مستقرة غير معدلة، فيجب استخدام مذيبات أليفة للشحم lipophilic. ويجب تجنب وجود الماء في الطور المتحرك لأن هذا الماء سيخفض كفاءة الطور المستقر. وفي الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز ذي الطور العكوس، تستخدم أطوار متحركة مائية، مع أو دون معدلات modifiers عضوية.

يجب أن يرشح الطور المتحرك عبر مراشح ذات نمط غشائي مناسب وذات مسامية من رتبة 0.45 مكرومتر لنـزع الجسيمات ميكانيكياً. ويجب تحضير الأطوار المتحركة ذات المكونات المتعددة من خلال قياس الحجوم المطلوبة (ما لم يحدد غير ذلك) للمكونات إفرادياً، متبوعاً بمزج يدوي أو ميكانيكي. وكخيار بديل، يمكن أن تؤتـى المذيبات بواسطة مضخات فردية أو صمامات تعطي أقسام محددة من سائل الاستشراب وتمزج وفقاً للنسبة المرغوبة. يزال الغاز عادة من المذيبات بالطرد بغاز الهيليوم أو بالأمواج الصوتية sonification قبل الضخ لأجل تجنب حدوث فقاعات غازية في خلية (حجيرة) المِكشاف.

إذا ما استخدم مِكْشاف الأشعة فوق البنفسجية، فيجب أن تكون المذيبات المستخدمة لتحضير الطور المتحرك خالية من المُثبتات stabilizers وشفافة عند طول موجة الكشف. ويجب إجراء تعديل (إحكام) الباهاء، إذا كان ذلك ضرورياً، باستخدام المُكون المائي للطور المتحرك وليس المزيج. يتوجب تجنب الدوارئ buffers ذات القطبية العالية في تحضير الأطوار المتحركة. وإذا ما استخدمت الدوارئ، فيجب غسل الجهاز بمزيج كاف من الماء والمعدل العضوي organic modifier للطور المتحرك لتجنب تبلور الأملاح.

ربما تحتوي الأطوار المتحركة مكونات أخرى، مثلاً، أيون مضاد counter–ion لأجل استشراب المزدوج الأيونـي ion-pair أو مِنقاة عديم التناظر المِرآتـي chiral selector لأجل الاستشراب عديم التناظر المِرآتـي باستخدام طور مستقر غير عديم التناظر المِرآتـي achiral.

الأنابيب المُوصلة واللوازم Connecting tubing and fitting

قد لا يمكن الوصول إلى كفاءة عالية لعمود تحليلي أبداً بسبب قيود التصميم للمحاقن injectors والمَكاشف detectors. قد تنقص التوصيلات بين المحقنة/العمود، العمود/المِكشاف، و/أو المِكشاف/المِكشاف الكفاءة الكلية للجهاز أو للنظام ويجب أن تكون اللوازم من نمط حجم ميت صفر zero-dead volume (ZDV) type". ويوصى باستخدام أنابيب شعرية capillary ذات أطوال صغيرة قدر الإمكان وذات قطر داخلي أعظمي من رتبة 0.25 ملم لهذه اللوازم لأجل تقليل انتشار الأشرطة band spreading إلى الحد الأدنـى.

المَكاشف Detectors

تعد مكاشف مقاييس الامتصاص في الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV/vis) الأكثر استخداماً للتحاليل الصيدلانية. ويمكن في حالات معينة استخدام مقاييس الطيف الضوئي التألقية fluorescence spectrophotometers ومقاييس الانكسار التفريقي أو مكاشف المقاييس الكيميائية الإلكترونية أو مكاشف تشتت الضوء، أو مقاييس طيف الكتلة أو مكاشف خاصة أخرى. عندما تمتلك حليلة analyte ما مجموعة حاملة للّون chromophoric تمتص الأشعة المرئية/فوق البنفسجية، فالمِكشاف المرئي/فوق البنفسجي (UV/vis) هو الأكثر ملائمة بسبب حساسيته وثباته. ولا يعد مثل هذا المِكشاف ملائماً لكشف الحَلائِل ذات المجموعات الحاملة للون الضعيفة.

وكبديل للمِكشاف من نمط UV/vis، هناك مقياس الطيف الضوئي الذي يعمل بمصفوفة diode array والذي أصبح أكثر رواجاً بسبب قابليته لإعطاء معلومات طيفية مفصلة. يمتلك هذا النمط من المكاشف معطيات تماص absorbance تفوق مجال UV/vis ويمكن أن يقدم مخططات استشراب بأطوال أمواج متعددة قابلة للانتقاء، إضافة إلى أطياف للذُرى المشطوفة eluted peaks. إضافة لذلك، يمكن استخدام المِكشاف وبرامج الحاسوب المرافقة لأجل تقييم التجانس الطيفي spectral homogeneity للذُرى، الذي يمكن أن يوفر معلومات حول النقاوة الاستشرابية للذرى. وهذا ربما يكون مفيداً بشكل خاص في تطوير الطرق وتوثيق المَصدوقية validation.

يمكن إنجاز حساسية معززة في بعض الحالات باستخدام طرق اشتقاق مع عمود سليف pre-column أو عمود بعدي post-column. (يجب تجنب هذه الطرق عند مراقبة الشوائب).

جهائز تجميع المعطيات Date collection devices

يمكن تجميع الإشارات signals من المِكشاف على مسجلات تخطيطية أو مكاملات integrators إلكترونية التـي تتنوع بتعقيدها وبقدرتها على المعالجة والتخزين وإعادة معالجة المعطيات الاستشرابية. وتعد سعة تخزين المعطيات لهذه

الجهائز محدودة.

تعد الحواسيب computers محطات حديثة للمعطيات إذ أن لها سعة تخزين كبيرة للتجميع والمعالجة وتخزين المعطيات لأجل معالجة لاحقة محتملة. وغالباً ما يمكن إنجاز تقارير التحليل حسب حاجة المحلل.

لا توجد عادة مشكلة مع إجراء تكامل باحات الذرى ووضع مستويات العتبات thresholds في أية مقايسة لأن ذروة peak المادة المفترض تحليلها يجب أن تكون خالية من التداخل. ومع ذلك، في حالة الاختبار لأجل الشوائب، يصبح انتقاء معالِم parameters مكامِل integrator باحة الذروة هاماً جداً، خاصة عندما تكون الانفصالات عند خط القاعدة baseline separations غير محققة دائماً. إذا لم يكن بالإمكان الحصول على الانفصالات عند خط القاعدة فيجب إجراء تكامل من أُخدود إلى أُخدود valley-to-valley.

يسمح الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز (HPLC) بوضع حدود للشوائب الفردية ولمجموع الشوائب، لكن هناك مستوياً يجب أن لا تكامل عنده الذرى. وضِع هذا "المستوى المُهمل" وفقاً لباحة الذروة في مخطط استشراب المحلول المرجعي الموصوف وعادة يكافئ 0.05% من المادة قيد الفحص.

ملاءمة النظام System suitability

يمثّل اختبار ملاءمة النظام جزءاً مكملاً للطريقة ويستخدم لضمان إنجاز كاف للنظام الاستشرابـي المختار.

تعد الكفاءة وعامل السعة وعامل المَيز resolution وعامل التناظر المَعالِم المستخدمة عادة في تقييم إنجاز العمود؛ تعرف هذه المصطلحات لاحقاً. تتضمن العوامل التـي يمكن أن تؤثر على السلوك الاستشرابـي تركيب الطور المتحرك، درجة الحرارة، القوة المؤينة والباهاء الظاهري، سرعة الانسياب، طول العمود، ومميزات الطور المستقر مثل المسامية porosity، حجم ونمط الجسيم، باحة السطح النوعية، و، في حالة دعامات الطور العكوس، نمط التعديل الكيميائي، تحميل الكربون carbon loading، وتغطية النهاية end-capping.

الكفاءة(N) Efficiency

تحدد كفاءة العمود الاستشرابـي بدلالة عدد السطوح النظرية (*N*) *theoretical plates* التـي يمكن أن تحسب باستخدام الصيغة التالية:

$$N = 5.54 \frac{t_R^2}{W_h^2}$$

حيث

t_R = زمن الاحتباس أو مسافة خط القاعدة بين نقطة الحقن والمُعامِد perpendicular النازل من أعلى الذروة ذات العلاقة.

W_h = اتساع الذروة ذات العلاقة المعين عند منتصف ارتفاع الذروة المقاسة بالوحدات نفسها مثل t_R.

يمكن التعبير عن عدد السطوح النظرية بالمتر (N')

$$N' = \frac{N}{l}$$

حيث

l = طول العمود مقاساً بالمتر.

عامل السعة (نسبة توزع الكتلة، D_m) Capacity factor (mass distribution ratio D_m)

يحدد عامل السعة أو نسبة توزع الكتلة على النحو التالي:

$$D_m = \frac{\text{كمية الحَليلة في الطور المستقر}}{\text{كمية الحَليلة في الطور المتحرك}}$$

يحدد هذا العامل احتباس الحَليلة ويمكن حسابه من مخطط الاستشراب باستخدام الصيغة التالية:

$$D_m = \frac{(t_R - t_M)}{t_M}$$

حيث

t_R = زمن احتباس الحَليلة

t_M = زمن احتباس المُكون اللاّمستبقى

تدل قيمة D_m المنخفضة على أن ذروة الشطافة قريبة من مقدمة (جبهة) المذيب، التـي يمكن أن تؤثر على الانتقائية. أما قيمة D_m الصغرى 1 فيوصى بها للذروة ذات الاهتمام.

يمكن أن يغير زمن احتباس مادة الاختبار، إذا كان ذلك ضرورياً، من خلال تبديل النسبة أو التركيب النسبـي للمذيبات في الطور المتحرك. عموماً، تؤدي زيادة نسبة المذيب الأكثر قطبية إلى زمن احتباس أكثر قصراً في عمود الطور العادي وإلى زمن احتباس أطول في عمود الطور العكوس.

عامل المَيز Resolution factor

يمكن أن يحسب المَيز بين ذروتين لهما الارتفاع نفسه في مخطط الاستشراب باستخدام الصيغة التالية:

$$R_s = \frac{1.18(t_{R2} - t_{R1})}{(W_{b1} + W_{b2})}$$

حيث

t_{R1} وt_{R2} = هما زمنا احتباس أو مسافتا خط القاعدة بين نقطة الحقن والمُعامِد النازل من أقصى كل من الذروتين.

W_{b1} وW_{b2} = هما اتساعا الذروتين peaks widths ذاتـي العلاقة المعينين عند منتصف ارتفاع الذروة، مقيسين

بالوحدات نفسها للـ t_{R1} وt_{R2}.

يجب أن تكون قيمة R_S لأجل فصل خط القاعدة baseline separation بين ذروتين لهما ارتفاعان متساويان 1.5 على الأقل.

الاحتباس النسبـي Relative retention

يحسب الاحتباس النسبـي (r) تقديرياً باستخدام الصيغة التالية:

$$r = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M}$$

حيث،

t_{R2} =زمن احتباس الذروة ذات الاهتمام peak of interest

t_{R1} = زمن احتباس الذروة المرجعية reference peak

t_M = زمن احتباس المُكون اللامستبقى unretained component

عامل التناظر symmetry factor

يمكن أن يحسب عامل التناظر لذروة ما باستخدام الصيغة التالية:

$$A_s = \frac{W_x}{2d}$$

حيث،

W_x = اتساع الذروة عند 5% من ارتفاع الذروة، مقاساً من خط القاعدة.

d = مسافة خط القاعدة بين المُعامِد النازل من أقصى الذروة والحافة الأمامية leading edge للذروة عند 5% من ارتفاع الذروة، مقاسة بالوحدات نفسها للـ W_x.

يمكن أن تؤدي قيم As الأكبر من 2 إلى تكامل غير صحيح مما يؤدي إلى تقدير كمي خاطئ. تعتمد العوامل الرئيسية التـي تؤثر على تناظر الذروة على الاحتباس وتأثيرات المذيب وتنافر الحليلة مع الطور المتحرك، أو حصول فراغ مفرط عند مدخل العمود. في حالة الاستشراب بالطور العكوس، يمكن أن تؤدي ظاهرة الامتزاز التـي تعزى إلى وجود مجموعات سيلانول silanol ثمالية في الطور المستقر إلى تذليل talling (تناظر ذروة ضعيف).

التكرارية Repeatability

إذا لم يبين خلاف ذلك في المقايسة assay للأفرودة الفردية، يجب أن لا يزيد الانحراف المعياري النسبـي relative standard deviation لباحات الذرى، أو ارتفاعات الذرى لسلسلة من حقن المحاليل المرجعية الحاصرة لمجموعات محاليل الاختبار عن 2.0%.

أما في اختبار "المواد المشابهة Related substances"، فإن الانحراف المعياري النسبـي لباحات الذرى أو ارتفاعات الذرى لثلاث حقن مكررة يجب ألا يزيد عن 5.0%، ما لم يبين خلاف ذلك في الأفردوة الفردية.

وفي سلسلة من الحُقن يجب ألا يزيد الانحراف المعياري النسبـي لزمن احتباس الذروة الرئيسية عن 1.0%.

الإجراء الموصى به Recommended procedure

بغية موازنةَ العمود، يترك الطور المتحرك ينساب عبر النظام الاستشرابـي حتـى يصبح خط القاعدة ثابتاً عند سرعة الانسياب المحددة في الأفردوة الفردية (قرابة 30 دقيقة). يحضر محلول الاختبار الموصوف والمحلول المرجعي كما هو محدد. يحقن المحلول المرجعي الموصوف، وإذا ضرورياً، يضبط المِكشاف و/أو استجابة المسجل لإنتاج حجم ذروة كافٍ. ويجب أن يكون هذا الحجم فيما يتعلق بمسجلات المخططات والمُكامِلات بنسبة 50% على الأقل من انعطاف كامل السلم full-scale deflection للذروة الرئيسية في المخططات الاستشرابية الناتجة من المحلول المرجعي. ويتم التأكّد من المطابقة مع المعايير فيما يتعلق بملاءمة النظام system suitability.

يجب أن يحقن المحلول المرجعي عند البدء، بحسب فواصل زمنية منتظمة، وعند نهاية سلسلة المُقَايسات (مثلاً، كل 4-2 عينات). يجب أن يحقن محلول الاختبار والمحلول المرجعي على نحو مضاعف لكل منهما.

عند تعيين تركيب مكونات مزيج معقد فمن الممكن استخدام إجراء يدعى الإسواء (التقييس) normalization، الذي يقوم على حساب باحات الذرى الفردية على شكل نسبة مئوية من الباحة الكلية لكل الذرى إذا كانت عوامل الاستجابة النسبية للمكونات الفردية متماثلة. وإن عامل الاستجابة response factor هو عامل نسبـي، نظراً لكون استجابة الكتلة المساوية من مادة واحدة هي استجابة نسبية لتلك الأخرى وفقاً للشروط الموصوفة في الاختبار. على سبيل المثال، عندما يستخدم اختبار الـ HPLC المجهز للكشف في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV/vis) لأجل مراقبة الشوائب، فيجب أن يكون طول موجة الكشف detection على نحو يكون للمادة وشوائبها استجابتين متماثلتين. إذا كان للشائبة استجابة مختلفة بشكل كبير (أكثر من ±20%) عن استجابة المادة قيد الاختبار، فإن الطريقة الأفضل لتحديد هذه الشائبة هي استخدام مادة مرجعية للشائبة نفسها. إذا لم تتوافر أية مادة مرجعية، تعين عوامل الاستجابة للشوائب المحتملة نسبة لتلك التـي للمادة قيد الاختبار أثناء عملية تطوير الطريقة. وبالتالي، تطبق عوامل التصحيح الناتجة (أي، متبادلات reciprocals عوامل الاستجابة)، إذا كان ذلك ضرورياً، كما هو موصوف في الأفردوة الفردية.

إذا كان الشطف المُساير للمدروج محدداً في الأفرودة، فيتطلب ذلك استخدام أداة مجهزة بنظام ضخ خاص قادر على إيتاء مستمر للطور المتحرك ذي التركيب المُتغير. يتبدل تركيب الطور المتحرك عن تركيبه البدئي خلال مدة ثابتة من الزمن، كما هو محدد في الأفرودة. وعندما يتغير تركيب الطور المتحرك عند الشطف المُساير الخطي لابد من إنجاز شاهد blank لتعيين هوية أية ذرى متداخلة بحقن المذيب المُحدد لتحضير محاليل الاختبار. يترك زمناً كافياً للموازنة إذا

ما أُعيد الطور المتحرك إلى تركيبه البدئي من أجل الحقن التالي.

الاستشراب الغازي
Gas Chromatography

يمكن النظر إلى استشراب الغازي على أنه شكل من أشكال الاستشراب على العمود الذي يكون فيه الطور المتحرك غازاً (يعرف بالغاز الحامل) بدلاً من المذيب السائل. وقد يكون الطور المستقر مادة ممتزة adsorbent من الألومينا alumina أو هلامة السيليكا silica gel أو الكربون carbon (الاستشراب الغازي – الصلب gas - solid chromatography) أو قد يكون سائلاً ملبساً (مطلياً) بشكل فلم رقيق على دعامة صلبة خاملة مقسمة بشكل ناعم مثل تراب المَشطورات diatomaceous earth أو الآجر الحراري firebrick أو حبيبات زجاج أو أية مادة ملائمة أخرى (الاستشراب الغازي – السائلي gas-liquid chromatography)؛ إذا كان العمود الاستشرابـي ذا قطر صغير جداً فيمكن تلبيس الطور المستقر على جدرانه الداخلية لتقديم ما يطلق عليه "الأنبوب المفتوح open-tube" أو العمود الشعري capillary). ثمة بعض المواد المتوافرة لا تتطلب تلبيساً (طلياً) بالطور السائل، مثلاً، الحبيبات السميمة عديدة الأروماتية polyaromatic porous beads، وتعد هذه ذات قيمة كبيرة لبعض التطبيقات النوعية.

تدخل المادة بحالة غازية إلى تيار الغاز الحامل في رأس العمود وتخضع للتوزع بين الغاز والطور السائل أو الصلب بطريقة مشابهة كالتـي للأشكال الاستشرابية الأخرى. يعرف معامل التقاسم (K) على أنه

$$K = \frac{\text{كمية الذائبة في الطور المستقر}}{\text{كمية الذائبة في الطور المتحرك}}$$

وسيعتمد على طبيعة الذائبة solute وطبيعة ومقدار الطور المستقر ودرجة الحرارة وسرعة انسياب الغاز الحامل. سيكون واضحاً عندئذ أن قيمة K تعتمد على العمود النوعي وشروط التشغيل الدقيقة المستخدمة و، باعتبار أنه من الصعب إعادة الإنتاج تماماً من مختبر لآخر ومن مصنع للأداة إلى آخر، من الضروري معالجة شروط التشغيل الموضوعة لغايات صيدلانية بدرجة من المرونة لأنها لا تتطابق مع إجراءات الاختبار غير الاستشرابـي الأخرى.

السمات الأساسية للجهاز المُعد لإنجاز الاستشراب الغازي – السائلي (الأكثر استخداماً لأجل التطبيقات الصيدلانية من الاستشراب الامتزازي على جسم صلب) هي مصدر الغاز الحامل (عادة ما يكون محتوى بشكل مضغوط في اسطوانة مجهزة بصمام مخفض للضغط)، مقياس الجريان يمر عبره الغاز، منفَذ حقْن يمكن تسخينه إلى درجة الحرارة التـي تبخر لكن لا تفكك المادة والذي من خلاله يدخل محلول الاختبار إلى مجرى الغاز الحامل، يفضل مباشرة إلى داخل حشوة العمود. يحافَظ عندئذ على انسياب ثابت للغاز الحامل طيلة مدة العملية الاستشرابية، تنفصل مكونات محلول الاختبار وفقاً لقيمة K لكل منها تحت الشروط الخاصة قيد الاستعمال.

باعتبار أن المكونات تنبثق من العمود فإنها تدخل في مِكشاف detector من نمط تفريقي، الذي عادة ما يعتمد على

تبدلات التأين في اللهب flame أو على تبدلات المُوصلية conductivity. يوجد العديد من أنماط المَكاشف detectors وبعضها مفيد التطبيقات الصيدلانية النوعية، على سبيل المثال، مِكشاف التقاط الإلكترونات الذي يعد ذا قيمة خاصة في الكشف الحساس للمركبات المُهلْجنه hologenated. تمر الإشارات الكهربية من المِكشاف إلى مضخم مرتبط مع جهيزة مناسبة، مثل المسجل على لوحة شريطية، حيث يمكن للإشارات أن ترتسم مقابل الزمن. ثمة طريقة أخرى قوية مكلفة جداً للكشف هي استخدام مقياس طيف الكتلة mass المقترن مع الاستشراب الغازي. وهذه الطريقة حساسة جداً وتقدم معلومات تمكن من الحصول على استعراف غير مشكوك فيه للمواد الصادرة عن العمود.

يصنع العمود من الزجاج أو المعدن (يجب توخي العناية في الحالة الأخيرة لأن بعض المواد العضوية تخضع لتفاعلات تدرك محفزة بالمعدن عند درجات الحرارة المرتفعة) وتكون محتواة في فرن مزود بجهاز تحكم بالحرارة قادر على المحافظة على مجال حرارة يتراوح بين درجة الحرارة المحيطية وحتـى قرابة 300م° وفقاً للتطبيق الخاص. يمكن التحكّم بحرارة الأفران أيضاً بحيث يمكن المحافظة على ارتفاع ثابت للحرارة مدة معينة من الزمن؛ مثل "الحرارة المُبرمجة temperature programming" التـي تعد ذات قيمة عندما يكون لأمزجة المركبات المعقدة المفحوصة مميزات تطايرية مختلفة بشكل واسع. تستخدم أعمدة مختلفة الطول عادة، تتنوع من الصغير بطول 0.5م حتـى 3م تقريباً بالنسبة للأعمدة المَحشوة ومن 10 إلى 100 م بالنسبة للأعمدة الشعرية؛ يستخدم عموماً في العديد من التطبيقات الصيدلانية عمود بطول قرابة 1.5م وقد يكون قطره الداخلي بين 2 إلى 5 ملم.

ثمة تأثير كبير لمادة الحشو المحتواة ضمن أعمدة الاستشراب الغازي السائلي على جودة وفعالية فصل المكونات. ويجب أن تكون الدعامة الصلبة، التـي قد تتنوع في حجم الجسيم من قرابة 75 مكرومتر إلى 250 مكرومتر (-60 200 ثقب؛ رغم إنه من المفترض أن تحدد بدقة ضمن مجال ضيق في أي عمود كان)، خاملة بقدر الإمكان، خاصة عندما يجرى استشراب أدوية قطبية على دعامات ملبسة بتراكيز منخفضة من سائل ذي قطبية منخفضة). يمكن للمقرات الفعالة (النشيطة) على الدعامة الصلبة أن تنتج تذييلاً في ذروة peak tailing الذائبة، أو حتـى في تفككها أو إعادة ترتيبها. يمكن تصغير تفاعلية الدعامة بالمعالجة مع كاشف السيلان silanizing قبل أن تلبس بالطور المستقر. يمكن لثُمالات الحقن أن تجعل جزء مدخل inlet العمود غير فعال.

يتضمن الأطوار السائلة المستعملة عادة الماكروغولات macrogols (غليكولات عديدة الإيثيلين) وإسترات وأميدات مرتفعة الوزن الجزيئي وصموغ السيليكون وسوائل وهيدروكربونيات. تعد البوليسيلوكسانات polysiloxanes التـي استبدلت بصموغ السيليكون سلسلة ذات قيمة خاصة للأطوار المستقرة. يجب تسجيل درجة الحرارة الأعلى التـي صمم لأجلها الطور المستقر المفترض أن يستعمل والتقيد بها لأن "نزف العمود Column bledding" قد يحدث ويفسد النتائج إذا ما استخدمت حرارة مفرطة. وقبل استعمال أي عمود جديد يجب تكييفه بوضعه مدة عدة ساعات مع تيار من الغاز الحامل الذي يمر عبره بدرجة حرارة أعلى نوعاً ما عن

الدرجة التـي يفترض أن يستخدم فيها لاحقاً ولكن بالتأكيد ليس فوق درجة الحرارة الأعلى المنصوح بها.

بالنسبة للغاز الحامل فمن الضروري اختيار أحدها الذي يكون خاملاً وموجهاً لكشف التأين اللهبـي (الطريقة الشائعة الأكثر استخداماً في التحاليل الصيدلانية)، ويعد النتروجين مقبولاً جداً. رغم أن الهليوم هو ملائم أيضاً ويفضل فعلياً للعمل مع مِكْشاف المُوصلية الحرارية العالية، إلا أنه مكلف مادياً وغير متوافر في كل أنحاء العالم، مثلما هو الحال بالنسبة للنتروجين.

يستخدم معياري داخلي internal standard عادة بالنسبة للتطبيقات الكمية في الاستشراب الغازي – السائلي في دساتير الأدوية لأن المقارنة لأحد المخططات الاستشرابية مع مخطط آخر ناتج من حقنة ثانية على العمود قد يخضع للخطأ. وإن إضافة معياري داخلي إلى محلول الاختبار وإلى المحلول المعياري يلغي هذا الخطأ لأنه يمكن مقارنة نسبة باحة أو طول (انظر لاحقاً) الذروة التـي تقود للمادة قيد التعيين إلى تلك الذروة التـي تعود إلى المعياري الداخلي من مخطط استشرابـي لآخر. وفي تطبيقات أخرى ربما يكون من الملائم استخدام عملية إسواء noralization (خاصة حيث تكون أية شائبة قيد التقييم). في هذه الحالة، يعبر عن باحة الذروة التـي تعود إلى الشائبة التـي يبحث عنها كنسبة مئوية من الباحة الكلية لكل الذرى الناتجة عن المادة قيد الفحص وشوائبها المترافقة معها. وباعتبار أن الذروة التـي تعود للمكون الرئيسي تكون عادة أكبر بمقدار ضعفين على الأقل هما تكون عليه حالة الذروة التـي تعود إلى الشائبة الصغيرة، فإنه لمن الضروري لمثل هذه التعيينات استخدام مِكْمال integrator أُتوماتيكي ومضخم ذي مجال واسع يستجيب بطريقة خطية linear إلى كلا المكونين الرئيسي والصغير. يمكن تعيين باحات الذرى أيضاً بواسطة مقياس السطوح planimeter، تخطيطاً، أو بوساطة مقارنة أوزان الورق المقطوع من تحت الذرى المختلفة. في بعض الحالات، ربما يكون مصدوقاً استخدام قياسات ارتفاعheight الذروة بدلاً من باحة area الذروة، رغم أن الأخيرة تعتبر أكثر مضبوطية للتعينيات الكمية. عندما يطلب قياس اتساع الذروة، فهذا معرف على أنه المسافة على طول خط القاعدة base line الموجود بين نقطتـي تقاطع الخطين المرسومين مماسياً tangentially لجانبـي الذروة.

عندما تستخدم طريقة المعياري الداخلي internal standard فيطبق الإجراء المفصل أدناه. ويجب التذكير أن ذلك المرجع مطبق على 3 محاليل. أول هذه المحاليل (المحلول 1) يحتوي على معياري داخلي وكمية مناسبة من المادة المطلوب تعيينها (في حالة تعيين شائبة ما ربما تكون هذه المادة هي الشائبة نفسها، إذا كانت متوافرة، أو تحميل منخفض مناسب من المادة التـي يبحث عن الشوائب فيها). يسمح مخطط الاستشراب A الناتج هكذا بتأسيس علاقة الاستجابة للمعياري الداخلي وللمادة قيد التعيين. يتكون المحلول الثانـي (المحلول 2) من المادة قيد الفحص فقط؛ وهذا يمكن المُحلل من التحقق بأنه لا توجد شائبة ستنشطف ذات زمن الاحتباس retention time نفسه كالذي للمعياري الداخلي أو يمكن المحلل من تخصيص علاوة allowance للكمية الموجودة إذا ما كان هناك ذروة توافقية coincidence peak. يتكون المحلول الثالث (المحلول 3) من المادة قيد الفحص والمعياري الداخلي (يؤخذ الأخير

بالتركيز نفسه كما في المحلول 1). تمكن المعطيات data الناتجة من مخططي الاستشراب A وC، المصححة إذا كان ذلك ضرورياً لأجل الملاحظات المنوة عنها حول مخطط الاستشراب B، من تعيين كميات المكونات الصغيرة الموجودة في المادة قيد الفحص.

عندما تستخدم عملية الإسواء normalization، ربما يكفي محلول واحد لأن الباحة الكلية لكل الذرى الصغيرة هي المفترض ان يعبر عنها كنسبة من باحة الذروة الكلية. إذا كان من المفترض تقدير ذروة نوعية صغيرة، سيكون هناك حاجة لمحلول ثان يحوي المادة التـي يبحث عنها بحيث يمكن تعيين هوية الذروة الموافقة على مخطط استشراب المادة قيد الفحص.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يحدد طول العمود الاستشرابـي والطور المستقر والدعامة الصلبة ودرجة الحرارة والغاز الحامل والمِكشاف وأية تفصيلات ذات علاقة أخرى مطلوبة للتعيين في الأفرودة. عندما يكون من المفترض حقن مادة غير متطايرة في العمود، يمكن استخدام عمود سليف pre-column ملائم قابل للتغيير.

يمكن أن تتطلب بعض الأفرودات عمود أصغري فعال. وهذا يعرف بالتعبير $16tR2/Ly2$، حيث

t_R هي المسافة (مقدرة بالميلي متر mm) على طول خط القاعدة base line بين نقطة الحقن والمُعامِد perpendicular النازل من أقصى الذروة الناتجة من المعياري الداخلي المشار إليه في الأفرودة؛

L هي طول (مقدر بالمتر m) العمود؛

Y هي اتساع الذروة (مقدر بالميلي متر mm) للذروة الناتجة عن المعياري الداخلي.

عندما تفحص محاليل مائية ويستخدم مِكشاف التأين اللهبـي، تكون النتائج غير مصدوقة إذا ما شطف eluted الماء في الوقت نفسه الذي للمكونات المطلوبة.

الطريقة Method

باستخدام المحلول 1، تعين تجريبياً مواقع الحساسية المناسبة للجهاز وحجوم المحاليل التـي ستحقن لإنتاج استجابة كافية. يجب إجراء تعديل لتركيز المعياري الداخلي، إذا كان ذلك ضرورياً، بحيث تكون استجابة المُسجل الناتجة من المعياري الداخلي هي نفسها تقريباً كاستجابة المادة قيد التعيين. يحضر مخطط استشرابـي تفريقي بحقن الحجم المُنتقى من المحلول 1 عبر بويب حقن النموذج في العمود الاستشرابـي، المُحافَظ عليه بدرجة حرارة ملائمة، والشطف بالغاز الحامل. يكرر التعيين مرتين. وبالأسلوب نفسه، تحضر مخططات باستخدام الحجوم نفسها للمحلولين 2 و3. تقاس باحات الذرى أو، عندما يقع عامل التناظُر symmetry factor بين 0.95 و1.05، ارتفاعات الذرى الناتجة من المادة أو المواد قيد التعيين والمعياري الداخلي. إذا ما كان لذروة الشائبة زمن الاحتباس نفسه كالذي للمعياري الداخلي،

تخصص عِلاوة في تقييم استجابات هذه المكونات لأجل مساهمة كل منها. تحسب من القيم الناتجة نسبة المادة أو المواد قيد التعيين.

يحسب عامل التناظر للذروة من التعبير $y_x/2A$، حيث:

y_x هي اتساع width الذروة عند جزء واحد من العشرين لارتفاع الذروة؛

A هي المسافة بين المُعامِد perpendicular النازل من أقصى الذروة والحافة القائدة leading edge للذروة عند جزء واحد من العشرين لارتفاع الذروة.

لا تكون نتائج التعيين مصدوقة عادة ما لم يكن المَيز resolution بين الذرى المُقاسة على مخطط الاستشراب أكبر من 1.0. يحسب المَيز من التعبير $2(t_{Rb} - t_{Ra})/(y_a + y_b)$، حيث:

t_{Ra} وt_{Rb} هما المسافتان على طول خط القاعدة بين نقطة الحقن والمُعامِدين perpendiculars النازلين من أعظمي ذروتين متجاورتين؛

y_a وy_b هما اتساعا الذروتين الناتجتين.

تعيين الباهاء DETERMINATION OF pH

ثمة قيمة مميزة لمحلول مائي قيمة قيمة باهاءه (pH)، التـي تمثل عرفياً حموضته أو قلويته.

إن باهاء أي محلول هو اللوغارثم السلبـي negative logarithm لنشاط أيون الهيدروجين، الذي يمكن قياسة بمقياس الجهد. سابقاً، كان ينظر إلى الباهاء على أنه اللوغارثم السلبـي لتركيز أيون الهيدروجين. وكما هو معروف أنه ليست كل أيونات الهيدروجين بالضرورة نشيطة بشكل متساو، وقد يختلف هذا التركيز عن نشاط أيون الهيدروجين. ومع ذلك، إذا كان معامل النشاط activity coefficient قريب من 1، كما هو حقيقة في محاليل التخفيف، تصبح قيمتا نشاط أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروجين متماثلتين تقريباً.

يجرى تعيين قيمة الباهاء بقياس فرق الجهد بين مسريين اثنين مغطسين في المحلول المعياري ومحلول الاختبار. يخصص للمحاليل المعيارية قيمة باهاء محددة بالاتفاق.

في تعيين الباهاء، يستخدم المسرى الكهربـي الزجاجي glass electrode بشكل واسع في التطبيقات لأنه يظهر استجابة فورية للتبدلات السريعة لتراكيز أيونات الهيدروجين حتـى في المحاليل المَدروءَة buffered بشكل ضعيف. وباعتبار أن آلية هذا المسرى لا تكتِنف تبادل للإلكترون فهو المسرى الوحيد الحساس لأيونات الهيدروجين التـي لا تتأثر بالعوامل المُؤكسِدة أو المُختزِلة.

يمكن أيضاً قياس قِيم باهاء المحاليل أو المُستعلقات التـي تكون مائية جزئياً فقط والتـي يمكن اعتبارها فقط كـ: "قيم باهاء ظاهرية" باستخدام المسرى الخاص بها وبوساطة التقييس المناسب لمقياس الباهاء.

وباعتبار أن قيم الباهاء تعتمد على درجة الحرارة، فتجرى القياسات بدرجات حرارة ثابتة منتقاة.

سلم الباهاء pH Scale

يمكن تحديد فرق الباهاء بين محلولين، X وS، بدرجة الحرارة نفسها عملياتياً على النحو التالي:

تقاس القوة المحركة الكهربية E_X، للخلية

مسرى كهربـي مرجعي | 3.5 mol/1 مول/l KCl | محلول X | solution | H_2 | Pt

والقوة المُحركة الكهربية E_S، للخلية

مسرى كهربـي مرجعي | 3.5 mol/1 مول/l KCl | محلول S | solution | H_2 | Pt

بحيث تكون الخليتان كلتاهما بدرجة الحرارة نفسها ويكون المسريان الكهربيان ومحلولا الجسر bridge solutions متماثلتين في الخليتين.

يكون باهاء المحلول X، الذي يشار إليه بالباهاء (X)، عندئذ مرتبط مع باهاء المحلول S، الذي يشار إليه بالباهاء (S) بالمعادلة:

$$\mathrm{pH}(X) = \mathrm{pH}(S) + \frac{E_X - E_S}{2.3026\,RT/F}$$

إذ تدل R على ثابتة الغاز، T على درجة الحرارة الثرموديناميكية (مقدرة بـ K)، وF على ثابتة فَرادي Faraday. وهذا يعنـي ، إن كمية الباهاء هي عدد لا بعدي dimensionless number.

القيم العدية للعامل $2.3026\,RT/F$ بدرجات الحرارة العديدة هي على النحو التالي:

درجة الحرارة المئوية (°م C°)	*2.3026 RT/F* (*ميلي فولت mv*)
10	56.18
15	57.17
20	58.17
25	59.16
30	60.15

تعيين الباهاء بمقياس الجهد
Potentiometric Determination of pH

بالنسبة للتعيين العملي للباهاء، تستخدم عادة طريقة مقياس الجهد. عندما تستعمل المساري الكهربية الزجاجية فيجب أن تخزن في مذيب مناسب، عادة الماء.

لقد وجد أنه من الملائم غالباً قياس الباهاء بوساطة مسرى كهربـي زجاجي glass بدلاً من مسرى كهربـي

هيدروجينـي hydrogen. في بعض المحاليل، خاصة تلك الحاوية على عوامل مؤكسِدة، يمكن استخدام المسرى الكهربـي الزجاجي عندما لا يمكن استخدام المسرى الكهربـي الهيدروجيني. من النادر الحصول على المضبوطية والتناتجية reproducibility من رتبة ±0.005، التـي يمكن الحصول عليها عادة بالمسرى الكهربـي الهيدروجينـي، مع ذلك، بالمسرى الكهربـي الزجاجي، ولا تكون أبداً خارج مجال الباهاء 2-10.

الجدول 3: محاليل دارئة وقيم باهاءها

محاليل دارئة معيارية	قيم الباهاء بدرجات حرارة متعددة				
	20م°	25م°	30م°	35م°	40م°
محلول رباعي أكسالات البوتاسيوم TS	1.675	1.697	1.683	1.688	1.694
محلول طرطرات الهيدروجين والصوديوم المعياري TS	–	3.557	3.552	3.549	3.547
محلول فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم المعياريTS	4.002	4.008	4.015	0.024	4.035
محلول دارئة فُسفات معيارية باهاء 6.8، TS	6.881	6.865	6.853	6.844	6.838
محلول دارئة فُسفات معيارية باهاء 7.4، TS	7.428	7.413	7.400	7.389	7.380
محلول طرطرات الصوديوم المعياري TS	9.225	9.180	9.139	9.102	9.068
محلول كربونات الصوديوم المعياري TS	10.062	10.012	9.966	9.925	9.889

عندما يستعمل المسرى الكهربـي الزجاجي، يستحصل على أفضل مضبوطية بافتراض أنه فوق مجال قصير من الباهاء هناك علاقة خطية بين الباهاء والقوة المحركة الكهربية، ولكن عامل التناسب الذي يربطهما ليس بالضرورة التامة هو *RF/T* 2.3025. تتطلب هذه الطريقة من استعمال المسرى الكهربـي الزجاجي تعييراً بوساطة محلولين من باهائين معروفين، قريبين إلى، ويفضل أن يحصران الباهاء المطلوب قياسه. ثمة محاليل مناسبة متعددة حالياً، التـي تكون قيم الباهاء المعول عليها معروفة فيها بمضبوطية من رتبة ±0.005 (انظر الجدول 3).

تعيير الجهاز Calibration of apparatus

يعير الجهاز بمحاليل دارئة فُسفات معيارية للتحقق من خطية استجابة المسرى الكهربـي عند قيم باهاء مختلفة ولكشف المسرى الكهربـي الزجاجي ذي العيوب. وإن تقييس الأجهزة بمحلول واحد فقط قد يكون خاطئاً تماماً ولهذا يجب استخدام محلولين دارئين معياريين للتعيير. يمكن كشف وجود المسرى الكهربـي ذي العيوب بفشل الحصول على قيم صحيحة مقبولة (±0.04 وحدة) لباهاء محلول معياري ثانٍ عندما يقيس الجهاز من قَبل بدلالة محلول معياري أول. فالمسرى الكهربـي المشقوق سوف يعطي باهاء تكون أساسياً نفسها لكلا المحلولين. إذا كان الفرق بين قيمة باهاء المحلول المعروفة وباهاء المحلول المحلوظة للمحول الثانـي يزيد عن ±0.04، فيجب أن يستبدل بمسرى كهربـي زجاجي آخر. وإذا ما استمر الفرق، فيجب تحضير محاليل معيارية طازجة.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

بعد أن يعير الجهاز، يغسل المسريان والمِحجم cub تماماً بالماء. يملأ المِحجم بقسم من المحلول المراد اختباره ويستحصل على قيمة أولية للباهاء. وعموماً، سوف تنـزاح هذه القيمة وينظر إليها على أنها تقريبية. وسوف تعطي قراءات متتالية لاحقة لأقسام إضافية من المحلول نفسه قيم باهاء متتالية أكثر ثباتاً. في حالة المحاليل المَدروءَة جيداً، ربما تكون 3 أقسام كافية لإعطاء قيم باهاء تكون متناتجة حتـى ±0.04 وحدة وتبدي انزياحات تقل عن ±0.04 وحدة في دقيقة واحدة أو دقيقتين. في حالة المحاليل الخفيفة جداً أو غير المَدروءَة، فيتطلب الأمر 6 أقسام من محلول الاختبار، وقد يستمر انزياح قيم الباهاء وستكون متناتجة حتـى ±0.05 وحدة فقط. إذا ما رغب في دقة أكبر من 0.1 وحدة للباهاء، فيجب أن تكون حرارة المحاليل المعيارية ومساري الكالوميل calomel والمساري الزجاجية الكهربية ومحاليل الاختبار ضمن 2 م° من بعضها بعضاً، ويجب المحافظة على المساري الكهربية والمحاليل المعيارية ومحاليل الاختبار وماء الغسيل بدرجة حرارة القياس مدة 2 ساعة على الأقل قبل إجراء القياس بغية تخفيض الآثار الحرارية أو التلاكُؤ hysteresis الكهربـي للمساري الكهربية إلى قيمة قابلة للإهمال.

محاليل دارئة معيارية Standard buffer solutions

تستعمل محاليل دارِئة معيارية في تعيين قيم الباهاء. تحضر هذه المحاليل باستخدام الماء الخالي من أكسيد الكربون R ويجب أن تخزن هذه المحاليل في قوارير زجاجية مقاومة كيميائياً أو في قوارير مصنوعة من عديد الإيثيلين.

وما لم يحدد غير ذلك، يجب عدم استعمال المحاليل الدارِئة المعيارية بعد 3 أشهر من تحضيرها. وإذا ما بدأ نمو المكروبات في المحاليل فيجب طرحها وتنظيف القوارير تماماً وتعقيمها قبل إعادة ملئها.

الرحلان الكهربـي ELECTROPHORESIS

يعد الرحلان الكهربـي طريقة فيزيائية للتحليل تسمح بفصل المركبات التـي تكون قادرة على اكتساب شحنة كهربائية في كَهرل موصلية conducting electrolyte. في هذا الوسط تتحرك الجُسيمات المتأنية بسرعة أكثر أو أقل تحت تأثير حقل كهربائي.

التحرك الرحلانـي هو سرعة هجرة المادة المُقاسة مقدرة بـ سم/ثا cm/s تحت تأثير مدروج جهدي potential gradient من 1 فولط/سم v/cm ويعبر عنه بـ سم2 فولت–1 ثانية–1 $cm2 \cdot V{-}1 \cdot S{-}1$.

يعد قياس التحرك الرحلانـي اعتدادياً فقط عندما تحدد الشروط التجريبية بدقة. يعتمد التحرك على مميزات المادة، طبيعتها، حجمها، شكلها، وشحنتها الكهربائية. يعتمد أيضاً على تركيب السائل المُوصل، طبيعته، تركيزه، باهاءه، وجود مذيبات إضافية ولزوجيته. يعتمد اتجاه الهجرة على إشارة الشحنة الكهربائية للجسيم لأنه يتحرك باتجاه المسرى الكهربـي ذي الإشارة المعاكسة.

ووفقاً للطريقة المستعملة، يقاس التحرك الرحلاني إما مباشرة أو بالمقارنة مع ذلك الذي للمادة المرجعية.

الرحلان متحرك (انسياب حر) الحدود
Moving Boundary (Free-flow) Electrophoresis

تعد هذه الطريقة، المستخدمة لأجل تعيين التحرك حصراً، ملائمة للمواد ذات الوزن الجزيئي الكبير والتي لها خواص انتشار ضعيفة.

يقاس الحدان عادة كليهما قبل وبعد تطبيق حقل كهربائي بطريقة فيزيائية، مثل قياس الانكسار refractometry أو قياس المُوصلية conductometry. يحدد تركيز المادة في السائل المُوصل ومميزاته وتفاصيل الإجراءات، بما في ذلك التقدير الكمي للأقسام في الأفرودات.

الرحلان المناطِقي (الرحلان الكهربي الذي يستخدم وسط داعم)
Zone Electrophoresis (Electrophoresis using a Supporting Medium)

تستخدم هذه الطريقة حجوم عينات صغيرة. تضيف طبيعة الوسط الداعم (على سبيل المثال، الورق، أسيتات السلولوز، هلامة النشا، هلامة الآغار، البولي ميثيل أكريلاميد، الهلامة الممزوجة) عوامل إضافية تؤثر على التحرك. تعتمد سرعة الهجرة على تحرك الجسيمات وأيضاً على التيار التناضحي الداخلي الكهربي electro-endosmotic (في حالة الحمَلة carriers ذات الخواص الاستقطابية)، وعلى التيارات التي تعود للتبخر (المسببة بالتسخين المُولد عبر أثر جول Joule)، وعلى مدروج الحقل الكهربائي.

في الممارسة العملية، يتم تجاهل تحرك المناطق الرحلانية وإشاراتها؛ يحدد توضع المناطق بالتجربة أو بالمقارنة مع تلك التي تعطى بالمادة الرجعية المعالجة بالأسلوب نفسه.

بعد فصل المكونات يمكن تعيين موقع المواد عديمة اللون بمعالجة مخطط الرحلان بكاشف يقلبها إلى مشتقات ملونة أو متألقة. وبالنسبة لغايات التعيين الكمي، يمكن فصل البقعة (المنطقة) بعناية، وشطف المادة بمذيب ملائم ومن ثم التعيين بطريقة حساسة بكفاية، مثل قياس الطيف الضوئي، إما مباشرة أو بعد تفاعل كيميائي. وفي إجراءات كمية أخرى بعد القَلْب إلى مشتق ملون، يمكن قياس شدة تلون المنطقة بمساعدة مقياس كثافة تفَرس scanning densitometer.

يتكون جهاز الرحلان الكهربي على وسط داعم من:

- مصدر تيار مباشر، يفضل من فولطاج voltage مثبت.
- حجيرة رحلان كهربي، بشكل متوازي السطوح parallelpiped، مصنوعة من مادة زجاجية أو بلاستيكية قاسية ذات غطاء كتيم للهواء airtight lid يضمن المحافظة على مناخ جوي ذي رطوبة مشبعة. يلصق دليلان كهربيان electrical leads معزولان على جدران الحجيرة، واحد على كل نهاية، كل دليل له وصيلة connector داخلية

يعلق فيها مساري كهربية من سلك البلاتين. يجب تزويد الحجيرة بجهائز ذات مأمونية ملائمة لضمان قطع الإمداد الكهربائي عند تحرك الغطاء. يحشر في الحجيرة ترفتان troughs مضاعفتان مزودتان بفاصِل متحرك الطول مركزي centrol lengthwise partition، واحد على كل نهاية. وكخيار بديل، قد تكون الترفتان كأجزاء متكاملة مع الحجيرة. يلقى مسرى كهربـي واحد من البلاتين على طول القاعدة لكل حجيرة ترفة خارجية. ويوصل المسريان عبر أسلاك معزولة خارجية إلى مصدر طاقة كهربائي له مخرج لا يقل عن 450V D.C وبشدة 150mA. يجب أن يجهز مصدر الطاقة بوسيلة للدلالة على، وضبط، الفولطاج voltage وللدلالة على التيار المُستهلك. يمكن أيضاً اشتمال دارة كهربائية إضافية لتثبيت الفولطاج.

- جهيزة مسك. عندما يستخدم ورق أسيتات السلولوز، تشد الشرائط الحاملة المُشربة بسائل التوصيل حسب ترتيب مناسب وتغطّس النهايتان في ترفتـي المسريين. في الرحلان الكهربـي الهُلامي، يوضع ملتصِق على كل طبقة من الهلامة على الزجاج وتعلق التوصيلات الكهربائية في كل نهاية.
- جهيزة لتحديد موضع وقياس البقع.

الإجراءات الموصى بها RECOMMENDED PROCEDURES

الرحلان الورقي Paper electrophoresis

تعد الحجيرة بطول قرابة 50 سم وعرض 38 سم وعمق 4.5 سم، مع ترفتين troughs بطول خارجي قرابة 37 سم وعرض 5 سم وعمق داخلي 2 سم ملائمة.

يتكون ورق الرحلان الكهربـي من ورق ترشيح مناسب (يعد ورق Whatman 3MM أو أي نمط مشابه ملائماً) الذي غُسل من قبل استشرابياً بمذيب مناسب إذا ما تم تحديد ذلك في الأفرودة. يقطّع الورق إلى شرائط ذات حجم مناسب ويرسم خط القاعدة عبر الورق على قرابة 13 سم من إحدى النهايتين.

تملأ ترفتا الجهاز بسائل التوصيل المُحدد في الأفرودة. توضع شرائط ورق الرحلان الكهربـي (بطول قرابة 30سم وعرض 5 سم) في الترفتين بحيث تشكّل جسراً بين الحجرتين الخارجية والداخلية ويتم التحقق من أن يكون المسريان الكهربيان مغطسين في سائل التوصيل في الحجرات الخارجية.

يطبق منفصلاً بحسب نقاط طول خط قاعدة الرحلان الورقي، على بعد 1 سم على الأقل من حافة الورقة وعلى بعد لا يقل عن 2.5 سم من بعضها بعضاً، حجوم المحاليل المحضرة على النحو المحدد في الأفرودة.

تترك البقع لتجف ثم توضع نهاية الورقة الأقرب إلى خط القاعدة في الحجرة الداخلية للترفة المُوصلة للمصعد (الأنود) anode والنهاية الأخرى في الحجرة الداخلية للترفة المُوصلة للمهبط (الكاثود) cathod. ترطب الورقة بسائل التوصيل، باستخدام فرشاة، بداية من نهايتـي الورقة وباتجاه خط القاعدة. لا يرطب الشريط الذي يتضمن المادة

المُطبقة. يغلق الغطاء، يترك السائل لينتشر عبر خط القاعدة، إذا كان ضرورياً يغطى الجهاز بحيث يستبعد الضوء، توصل الأسلاك مع إمداد الطاقة ويضغط على مفتاح تحويل التيار. يعدل الفولطاج إلى قرابة 20V لكل 1 سم من الورقة بين الترفتين ويترك الرحلان الكهربـي ليعمل للمدة المحددة أو حتـى تتحرك المواد الواصِمة marker إلى المسافات المُحددة. يقطْع التيار، تنـزع الورقة، تجُفف في تيار من الهواء محمية من الضوء إذا كان ذلك ضرورياً، ويفحص مخطط الرحلان تحت الشروط الموصوفة في الأفرودة. عندما يحدد استعمال مواد واصِمة، يكون الاختبار مصدوقاً إذا تحركت المواد الواصِمة إلى المسافات المحددة من خط القاعدة. إذا كانت شدة أية بقع فرعية ناتجة من المادة المختبرة أقل من تلك التـي للبقعة الناتجة من المحلول المرجعي، فالمادة تلبـي المتطلبات. عندما يحدد في الأفرودة، ترز الورقة بشكل متجانس على كلا الجانبين بالكاشف، وتجرى أية معالجة لاحقة موصوفة لاستكمال التفاعل، وتطبق المعايير نفسها على البقع الناتجة.

الرحلان الكهربـي على شرائط أسيتات السلولوز Electrophoresis on cellulose acetate strips

أنه لمن المفضل استخدام حجيرة أصغر من تلك التـي للرحلان الورقي؛ تعد الحجيرة ذات الطول 25 سم والعرض 24 سم مع ترفتين troughs تقيس كل منهما 10 سم × 23 سم ملائمة.

تستخدم شرائط عديدة أسيتات السلولوز من جودة مناسبة، تقيس كل منها 2.5 سم × 17 سم، المُغطسة في سائل التوصيل لمدة قرابة ساعة واحدة قبيل الاستعمال.

تطبق المحاليل، المحضرة كما هو موصوف في الأفرودة وبالحجوم المذكورة، على بعد 8 سم من إحدى نهايتـي الشريط، ثم يترك الرحلان الكهربـي ليعمل كما هو موصوف تحت عنوان الرحلان الورقي. تلون الأشرطة bands، وتغسل حتـى تعود شفافة بالطرق المحددة في الأفرودات، التـي تعطي أيضاً طريقة التقدير المتوجب استخدامها.

الرحلان الهلامي Gel electrophoresis

يتكون الحامل الداخلي من طبقة بثخانة 1-2سم من هلامة الآغار أو النشا ذات إتساق مناسب وبشكل مستطيل متطاول.

أما سائل التوصيل فيكون إما متضمناً داخل الطبقة الهلامية أو منشوراً عليها، حتـى تترطب جيداً، بعد أن تكون قد تشكلت مسبقاً. يوضع سائل المادة على سطح الطبقة الهلامية أو داخل الثقوب المحفورة لهذه الغاية في الطبقة. توصل الطبقة الهلامية من كلا نهايتيها الضيقتين مع الترفتين الحاويتين على سائل التوصيل، يتم الاتصال عبر فتائل wicks مكونة من طبقة مزدوجة من ضِمادة كتانية ممتزة absorbent lint مرطبة بسائل التوصيل. توضع الطبقة الهلامية الموجودة على دعامتها والتوصيلات في حجيرة مناسبة.

تنجز العملية الاستشرابية بتطبيق تيار كهربائي مباشر. وبغية إلغاء التسخين المتولد بفعل جول Joule للتيار، فيجب أن يدور ماء أو سائل تبريد مناسب في مسار العملية عبر صفيحة داعمة. عندما تكتمل العملية، يحدد موضع البقع أو

الباحات الناتجة عن الهجرة بطريقة مناسبة (مثلاً، على شكل منطقة تثبيط inhibition zone بعد حضن مناسب، إذا كانت المادة المختبرة من المضادات الحيوية وكان قد وضع كائن حي organism الاختبار المناسب ضمن الطبقة الهلامية)، كما هو محدد في الأفرودات الفردية.

تحليل ذوبانية الطور PHASE SOLUBILITY ANALYSIS

يعد تحليل ذوبانية الطور طريقة للتعيين الكمي لنقاوة أية مادة عبر تطبيق قياسات الذوبانية الدقيقة. ففي درجة حرارة معينة، يكون مقدار محدد من مادة نقية ذواباً في كمية محددة من المذيب. ويكون المحلول الناتج مشبعاً فيما يتعلق بالمادة ذات العلاقة، لكن يبقى المحلول غير مشبع فيما يتعلق بمواد أخرى حتـى لو كان لمثل هذه المواد بنية كيميائية وخواص فيزيائية قريبة الصلة مع المادة قيد الاختبار ذات العلاقة. يشير ثبات الذوبانية إلى كون المادة نقية أو خالية من المواد الغريبة باستثناء حالة واحدة عندما تكون النسبة المئوية لتركيب المادة قيد الاختبار بنسبة مباشرة مع ذوبانيات المكونات ذات العلاقة. وعلى نحو معاكس، يشير تغير الذوبانية إلى وجود شائبة ما أو شوائب. تتكون طريقة الذوبانية المعيارية من خطوات عديدة متميزة:

(*a*) تحضير سلسلة من نظُم الفَصل مكونة من كميات متزايدة من المادة ومقادير ثابتة مقاسة من المذيب؛ (*b*) إقامة توازن لكل نظام بدرجة حرارة وضغط ثابتين متماثلين، (*c*) فصل الطور الصلب عن المحاليل؛ (*d*) تعيين تركيز المادة الذائبة في المحاليل المتنوعة؛ (*e*) تمثيل مخططي لنسبة وزن المواد الذائبة في كل وزن من المذيب مقابل نسبة الوزن الكلي للمادة في كل وزن من المذيب، بتقدير استقرائي extrapolation وحسابـي calculation. وبشكل بديل، يمكن استخدام إجراءات لتقييم نقاوة مادة الاختبار من خلال المعطيات المستحصل عليها.

المذيبات Solvents

تستخدم المعايير التالية في انتقاء المذيب الخاص لأجل تحليل ذوبانية الطور:

(1) يجب أن يكون المذيب ذا تطايرية volatility بحيث أنه يتبخر تحت الخلاء، لكن يجب آلا يكون طياراً بحيث يعانـى من صعوبات في نقل ووزن المذيب ومحاليله. وتعد، عادة، المذيبات ذات نقاط الغليان بين 60م° و150م° ملائمة.

(2) يجب آلا يؤثر المذيب تأثيراً ضائراً بالمادة. فالمذيبات التـي تسبب التفكك أو التفاعل مع المادة لا يمكن استخدامها. ويجب تجنب المذيبات التـي تذوب أو تشكل الأملاح إذا كان ذلك ممكناً.

(3) يجب أن يكون المذيب من نقاوة وتركيب معروفين. ويسمح باستخدام المذيبات المَمزوجة. يمكن للشوائب الزهيدة أن تؤثر في الذوبانية بشكل كبير.

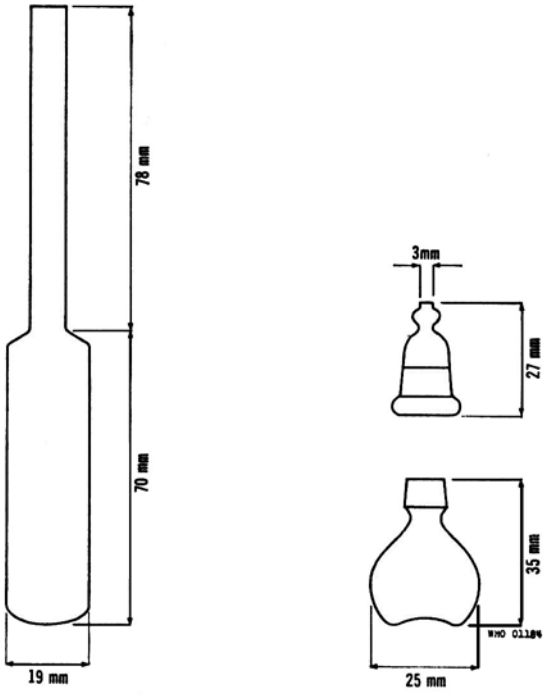
(4) بالنسبة للطريقة الموصوفة أدناه فيجب أن تكون مادة الاختبار ذوابة إلى مدى لا يقل عن 4 ملغ/غ ولا يزيد عن

50 ملغ/غ في المذيب المُختار.

الجهاز Apparatus

حمام ذو درجة حرارة ثابتة Constant-temperature bath: يستخدم لهذه الاختبارات حمام ذو درجة حرارة ثابتة قادر على المحافظة على درجة الحرارة مسبقة الانتقاء ضمن ±0.1م°. تنتقى عادة درجتا الحرارة 25م° أو 30م°. يجب أن يجهز الحمام بجدل أفقي horizontal shaft قادر على الدوران ما يقارب 50 دورة في الدقيقة الواحدة، مزود بملاقط Clamps لِمسك الأمبولات ampoule. وكخيار بديل يمكن للحمام أن يحتوي على مِهزاز مناسب، قادر على إحداث 100-120 اهتزازاً في كل ثانية واحدة، مزود بجدل shaft ذي ملاقط لِمسك الأمبولات، أو أية جهيزة أخرى لإنجاز التوازن في الأمبولات.

الأمبولات Ampoules تستخدم أمبولات ذات سعة 15 مل مشابهة للمبينة في (الشكل 2). يمكن استخدام حاويات أخرى تكون مقاومة للتسريب وملائمة في كل النواحي الأخرى.



الشكل 2. أمبولة (أيسر) وحوجلة الذوبانية (أيمن) المُستخدمتين في تحليل ذوبانية الطور

حواجل الذوبانية Solubility flasks تستخدم حواجل ذوبانية ملائمة لأجل التجميد – التجفيف. يظهر (الشكل 2) حوجلة ملائمة (مع سدادة).

الميزان Balance يستخدم ميزان ملائم وطريقة مناسبة لضمان أن تقع كل الأوزان ضمن ±1 مكروغرام.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

تعد الطريقة الموصوفة أدناه عادة قابلة للتطبيق. ومع ذلك، ففي بعض الحالات ثمة شروط (حجم المذيب مثلاً) غير تلك المحددة هنا يمكن أن تكون مفضلة.

تركيب النظام system composition

يوزن بمضبوطية ما لا يقل عن 7 أمبولات، موسومة marked ومنظفة بصرامة، ويوزن بداخل كل منها بمضبوطية مقادير متزايدة من مادة الاختبار. ينتقى وزن مادة الاختبار بحيث تحوي الأمبولة الأولى مقداراً من المادة أقل بقليل من المقدار الذي يذوب في 5 مل من المذيب المُنتقى، وتحوي الأمبولة الثانية والأمبولات الأخرى مقادير أكبر بقليل من مقادير الذوبانية المبينة. يوزع بالِممص 5.0 مل من المذيب داخل الأمبولات، يبرد في مزيج ثلج جاف/أسيتون، وتختم الأمبولات، باستخدام مِلْهب يعطي الغاز والهواء من خلال نفث مزدوج مع توخي الحذر لتجميع كل شدف الزجاج. تترك الأمبولات ومحتوياتا لتأخذ درجة حرارة الغرفة، وتوزن الأمبولات المختومة إفرادياً إضافة إلى شدف الزجاج الموافقة لكل أمبولة. يحسب تركيب النظام، مقدراً بالميلي غرام من المادة في كل 1 غ من المذيب وفقاً للصيغة: $1000(W_2 - W_1)/(W_3 - W_2)$، إذ يكون W_1 هو وزن الأمبولة فارغة، W_2 هو وزن الأمبولة إضافة إلى مادة الاختبار، وW_3 هو وزن الأمبولة إضافة إلى مادة الاختبار والمذيب والزجاج المفصول.

الموازنة Equilibration

يـختلف الزمن اللازم للموازنة باختلاف المادة وطريقة المزج (اهتزاز أو تدوير) ودرجة الحرارة. يستحصل عادة على التوازن بسرعة أكبر باستخدام طريقة الاهتزاز (1-7 أيام) عما هو عليه الحال باستخدام طريقة التدوير (7-14) أيام.

بغية إثبات بلوغ حالة التوازن، تطبق الإجراءات التالية بشكل متواتر: يحدث محلول فوق الإشباع supersaturated في إحدى الأمبولات – الأمبولة التالية للأخيرة في السلسلة – بتسخينها إلى درجة حرارة أعلى بـ 10م° تقريباً من درجة حرارة الحمام ذي درجة الحرارة الثابتة، مع الأخذ بالاعتبار أن لا تكون كل المادة الصلبة في الأمبولة ذائبة. بعد ذلك، تعالج هذه الأمبولة بأسلوب مشابه تماماً كالذي للأمبولات الأخرى. إذا كانت قيمة الذوبانية الناتجة منها على امتداد خط القيم الأخرى، فإنها تدل على أن كل الأمبولات قد بلغت التوازن. ومع ذلك، عن فشل وقوع قيمة الذوبانية الناتجة من الأمبولة "فوق الإشباع" على خط قيم الذوبانيات الأخرى لا يثبت بالضرورة أن الأمبولات الأخرى لم تبلغ التوازن، لأن ذلك يمكن إن يعزى أحياناً إلى نزعة بعض المواد بأن تبقى في محلول فوق الإشباع. ولبلوغ التوازن في مثل هذه الحالات، تجرى سلسلة من تحاليل ذوبانية الطور بتطبيق أزمان موازنة مختلفة بحيث يجري التأكد من أن قيماً ثابتة على ميل slope منحـنى الذوبانية يمكن الحصول عليها.

تركيب المحلول solution composition

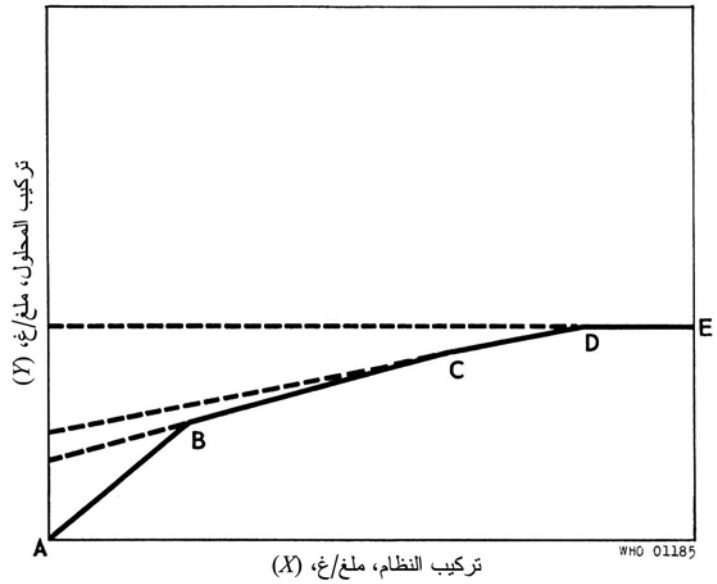
بعد الموازنة، توضع الأمبولات عمودياً بشكل رف في حمام ذي درجة حرارة ثابتة، على أن تكون رقباتا فوق مستوى الماء وتترك المحتويات لتستقر. يجب توخي الحذر التام لتقليل تبخر المذيب إلى الحد الأدنـى، تفتح الأمبولات، وينـزع حجم بمقدار 2.0 مل من كل منها بوساطة مِمص مزود بِضمادة صغيرة من القطن أو بأي وسيلة مناسبة أخرى تخدم كمرشح. ينـزع القطن، تنقل القُسامة من المحلول الصافي من كل أمبولة إلى حوجلة ذوبانية موزونة وهي فارغة tared solubility flask موسومة بوسامات تدريج، وتوزن كل حوجلة إضافة إلى محلوليها للحصول على وزن المحلول. تبرد الحواجل في حمام ثلج جاف/أسيتون، ويبخر المذيب تحت الخلاء. ترفع درجة الحرارة بالتدريج من 70 إلى 100م°، وتجفف الثمالة حتـى الوزن الثابت. يحسب تركيب المحلول، مقدراً بالميلي غرام (ملغ) في كل 1 غرام (غ) من المذيب وفقاً للصيغة: $1000(F_3 - F_1)/(F_2 - F_3)$، يكون فيها F_1 هو وزن حوجلة الذوبانية، F_2 هو وزن الحوجلة إضافة للمحلول، وF_3 هو وزن الحوجلة إضافة للثُمالة.

الحساب Calculation

يحضر التمثيل المخططي للنتائج لكل قسم من مادة الاختبار المأخوذة باختطاط نسبة وزن المواد الذائبة في كل وزن من المذيب (المحور Y أو تركيب المحلول) مقابل نسبة الوزن الكلي للمادة في كل وزن من المذيب (المحور X أو تركيب النظام system composition). وكما هو ظاهر في (الشكل 3)، يجب أن تقترب النقاط بالنسبة للحاويات التـي تمثل محلولاً حقيقياً بحيث تشكل خطاً مستقيماً (AB) مع ميل slop بقيمة 1، يمر عبر الأصل؛ ويجب أن تقترب النقاط الموافقة للمحاليل المُشبعة بحيث تشكّل خطاً مستقيماً آخراً (BC)، يمثل الميل، S، فيه جزء الشوائب الكلية الموجودة في مادة الاختبار. يدل فشل النقاط في تقديم خطاً مستقيماً عادة إلى انه لم يتم بلوغ التوازن رغم أن هذا يمكن أيضاً أن يعزى إلى تشكيل محلول صلب solid solution أو انحراف عن السلوك المثالي. تحسب النسبة المئوية لنقاوة مادة الاختبار وفقاً للصيغة 100-100S. يمكن حساب المَيل slope وفقاً للمعادلة: $S = (Y_2 - Y_1)/(X_2 - X_1)$، يمثل فيها Y_2 وY_1 تركيبتـي المحلول، وX_2 وX_1 تركيبتـي النظام الموافق، عند نقاط ملائمة على الخط المستقيم الثانـي (BC).

تمثل النقطة B على المِبيان diagram النظام عندما يبلغ المكون الرئيسي أو، في حالات نادرة، المُكون الأقل ذوبانية من مكونات مادة الاختبار حد ذوبانيته. يستحصل على ذوبانية هذا المكون بتمديد خط الذوبانية (BC) عبر المحور Y. تعطي نقطة الاعتراض على المحور Y الذوبانية مقدرة بـ ملغ/غ، التـي يجب أن تكون ثابتة لمركب معين.

عند النقطة C في المِبيان تكون مادة الاختبار قد بلغت حد ذوبانيتها. يمثّل خط الاعتراض الناتج من تمديد خط الذوبانية (CD) عبر المحور Y حاصل جمع ذوبانيتـي مكونين قد بلغا في البداية حدي ذوبانيتيهما. وهكذا يمكن الحصول على ذوبانية المكون الثانـي بعملة طرح.



الشكل 3: مِبيان ذوبانية الطور النمطي

يكون المحلول بين النقطتين D وE في المبيان مشبعاً فيما يتعلق بكل المكونات في مادة الاختبار، ويبقى تركيبها ثابتاً. يظهر عدد الشوائب الموجودة في مادة الاختبار تحت شروط مناسبة من خلال عدد انثناءات inflexions منحنـى الذوبانية فوق نقطة الإشباع الأولى (B) ويمكن الحصول على ذوبانيات المكونات ذات العلاقة بأسلوب مشابه للأسلوب الموصوف أعلاه.

الطرق الكيميائية CHEMICAL METHODS

اختبارات الاستعراف العامة GENERAL IDENTIFICATION TESTS

المواد المؤستلة Acetylated substances

يوضع في أنبوب الاختبار (بقطر أعظمي 18 ملم) كمية من المادة كما هو معين في الأفرودة monograph وتعالج بثلاث قطرات من محلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS. يغلق الأنبوب بسدادة يمر من خلالها أنبوب اختبار أصغر مملوء بالماء ومعلق بطرفه الخارجي قطرة من محلول ـنترات اللانثانوم lanthanum nitrate TS (30 غ/ل). يسخن الجهاز في حمام مائي غالٍ مدة خمس دقائق. تنقل قطرة ـنترات اللانثانوم إلى صفيحة بقَع spot plate من الخَزف porcelain الأبيض وتُمزج مع قطرة من محلول اليود iodine VS (0.02 مول/ل). يوضع على حافة المزيج قطرة من محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS. يظهر ببطء على وجيهة السائلين لون أزرق يستديم لفترة قصيرة من الزمن.

الأمينات، الأولية العطرية Amines, primary aromatic

تذاب كمية من المادة كما هو معين في الأفرودة في 2 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS بمساعدة الحرارة، إذا كان ذلك ضرورياً. يبرد في الثلج، يعالج بمقدار 4 مل من محلول ـنتريت الصوديوم (10 غ/ل) TS ويصب المزيج في 2 مل من 2-نفثول 2-naphthol TS1 الحاوي على 1غ من أسيتات الصوديوم R. تنتج رسابة ثقيلة، متلونة كما هو معين في الأفرودة.

الأمونيا والأمينات الأليفاتية الطيارة Ammonia and volatile aliphatic amines

تذاب كمية من المادة كما هو معين في الأفرودة، يوضع المحلول في أنبوب الاختبار ويضاف مقدار 1غ من أكسيد المغنزيوم magnesium oxide R ؛ يسخن، إذا عين ذلك في الأفرودة. تتطور بالتدريج أبخرة قلوية تحول لون ورق المَنغنيز/الفضة manganese/silver R إلى الأسود، إذ يكون ورق الكاشف موضوعاً في الجزء العلوي من أنبوب الاختبار.

الأمونيوم Ammonium

يجرى الاختبار في جهاز مكون من أنبوبـي اختبار A وB مسدودين وموصولين مع بعضهما بواسطة أنبوب زجاجي منحنـي للسماح لجريان الهواء بالمرور بشكل متتابع عبر أنبوبـي الاختبار A وB.

يوضع المحلول في أنبوب الاختبار A كما هو معين في الأفرودة مع 0.2 غ من أكسيد الملغنزيوم R، ويوضع 1 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (0.1 مول/ل) VS يحتوي على قطرة واحدة من محلول حمرة الميثيل/الإيثانول

methyl red/ethanol TS في أنبوب الاختبار. تمرر فقاعات الهواء من خلال الجهاز. تحول الأمونيا المُتطورة لون المحلول في أنبوب الاختبار B إلى الأصفر. وبإضافة 1 مل من محلول ِنتريت كوبالت الصوديوم sodium cobaltinitrite TS (100 غ/ل) إلى هذا المحلول تتشكل رسابة ذات لون بنـي ضارب إلى الأصفر.

البزموت Bismuth

A. يحضر محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS كما هو معين في الأفرودة ويخفف 10 مرات بالماء. تتشكل رسابة بيضاء اللون، يتحول لونها إلى البنـي الداكن بإضافة محلول سلْفيد الصوديوم sodium sulfide TS.

B. يعالج المحلول في محلول حمض الِنتريك (~1000 غ/ل) TS كما هو معين في الأفرودة مع محلول يوديد البوتاسيوم (80غ/ل) TS. تتشكل رسابة سوداء اللون، التـي تذوب في زيادة من الكاشف reagent معطية محلولاً بلون بنـي ضارب إلى الأصفر أو بلون برتقالي. يخفف هذا المحلول مع عدة حجوم من الماء ويسخن؛ يتم الحصول على رسابة بلون برتقالي أو نحاسي. تصبح الرسابة سوداء اللون التـي تشكلت أولاً عند إضافة محلول يوديد البوتاسيوم (80 غ/ل) TS أيضا بلون برتقالي أو نحاسي عندما تسخن مع الماء.

البروميدات Bromides

A. يحضر محلول كما هو معين في الأفرودة، يحمض بحمض الِنتريك (~130 غ/ل) TS ويضاف من محلول ِنترات الفِضة (40 غ/ل) TS. تنتج رسابة رائبة ذات لون ضارب إلى الأصفر، والتـي تذوب جزئياً في محلول الأمونيا (~260 غ/ل) TS، ولكنها غالبا ما تكون غير ذَوابة في محلول الأمونيا (100 غ/ل) TS وفي محلول حمض الِنتريك (~1000 غ/ل) TS.

B. (لأجل اختبار البروميدات bromides أو هيدروبروميدات hydrobromides الأسس غير الذَوابة أو الذَوابة بشكل قليل). يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، يضاف من محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS، يرشح، وتحمض الرشاحة ِبمحلول حمض الِنتريك (~130 غ/ل) TS، ويستكمل العمل كما في الاختبار A.

C. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، يحمض بمحلول حمض السلفوريك (~100 غ/ل) TS، ويمزج مع محلول الكلور chlorine TS. ينتج محلول ذو لون بني؛ يصبح عديم اللون بعد الخض مع الكلوروفورم R، بينما يتحول لون الطبقة الكلوروفورمية ليصبح ضاربا إلى الأحمر.

الكالسيوم Calcium

A. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة ويضاف إليه من محلول أكسالات الأمونيوم ammonium oxalate TS (25 غ/ل). تتشكل رسابة بيضاء اللون، تكون ذَوابة في محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS ولكنها غير ذَوابة عمليا في محلول حمض الأسيتيك (~300 غ/ل) TS.

B. تعالج قطرة واحدة من محلول كما هو معين في الأفرودة مع أربع قطرات من محلول الغليوكسال ثُنائي (2-هيدروكسي أنيل) glyoxal bis (2-hydroxyanil) TS، وقطرة واحدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم (~80 غ/ل) TS. تتشكل رسابة ذات لون بنـي ضارب إلى الأحمر، تكون ذَوابة في الكلوروفورم R لتعطي محلولاً أحمر اللون.

الكلوريدات Chlorides

A. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، يحمض بمحلول حمض النتريك (~130 غ/ل) TS ويضاف من محلول نترات الفضة (40 غ/ل) TS. تنتج رسابة رائبة بيضاء اللون، التـي تكون ذوابة في محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS ولكنها غير ذَوابة في محلول حمض النتريك (~1000 غ/ل) TS.

B. (لأجل اختبار الكلوريدات chlorides أو هيدروكلوريدات hydrochlorides الأسس bases غير الذَوابة أو القليلة الذوبان). يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، يضاف من محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS، يرشح وتحمض الرشاحة بمحلول حمض النتريك (~130 غ/ل) TS ويكمل العمل كما ورد في الاختبار A.

C. تمزج كمية من المادة كما هو معين في الأفرودة مع كمية مساوية لها من ثُنائي أكسيد المَنغنيز manganese dioxide R، يرطب بمحلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS ويسخن بلطف. يمكن التعرف على الكلور chlorine المُتطور بواسطة لونه الضارب إلى الأخضر ويلون ورقة مرطبة بمحلول نشا/اليود R باللون الأزرق. يفضل إجراء التفاعل تحت الداخون (ساحبة الهواء) hood .

السيترات Citrates

A. يعالج محلول مستعدل كما هو معين في الأفرودة بدرجة الحرارة المحيطة مع محلول كلوريد الكالسيوم (55 غ/ل) TS. لا تتشكل أية رسابة، ولكن بالغليان، تنتج مادة صلبة بيضاء اللون، تكون ذَوابة في محلول حمض الأسيتيك (~300 غ/ل) TS.

B. يغلى محلول مع محلول سلْفيد الزئبق mercuric sulfate TS كما هو معين في الأفرودة ويرشّح إذا كان ذلك ضرورياً. بعد إضافة بضع قطرات من محلول بيرمنغانات البوتاسيوم potassium permanganate TS (10 غ/ل) إلى الرشاحة، يتلاشى اللون وتنتج رسابة بيضاء اللون.

أملاح الحديدوز Ferrous salts

A. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة ويضاف من محلول فري سيانيد البوتاسيوم (10 غ/ل) potassium ferricyanide TS. تتشكل رسابة زرقاء داكنة اللون، تكون غير ذَوابة عمليا في محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS.

B. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، يحمض بمحلول حمض السلفوريك (~100 غ/ل) TS، ويعالج مع أورثو فينانثرولين (1 غ/ل) *o*-phenanthroline TS. حيث ينتج لون أحمر شديد، يزول عند إضافة محلول سلفات السيريك (35 غ/ل) ceric sulfate TS.

اليوديدات Iodides

A. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، يحمض بمحلول حمض النتريك (~130 غ/ل) TS ويضاف من محلول نترات الفضة (40 غ/ل) TS. تتشكل رسابة رائبة صفراء اللون، تكون ذوابة عملياً في محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS وفي محلول حمض النتريك (~1000 غ/ل) TS.

B. (لأجل اختبار يوديدات iodidesالأسس غير الذَوابة أو قليلة الذَوبان). يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، يضاف من محلول الأمونيا (~100غ/ل) TS، يرشح وتحمض الرشاحة بمحلول حمض النتريك (~130غ/ل) TS، ويكمل العمل كما ورد في الاختبار A.

C. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، يحمض بواسطة حمض السلفوريك (~100غ/ل) TS، ويضاف من محلول نتريت البوتاسيوم potassium nitrite (100 غ/ل) TS. ينتج محلول بلون بنـي؛ وبعد الخض مع الكلوروفورم، يصبح عديم اللون، بينما يتحول لون الطبقة الكلوروفورمية إلى البنفسجي.

النترات Nitrates

A. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة ويعالج مع محلول سلفات الحديدوز ferrous sulfate (15 غ/ل) TS. لا يظهر أي لون بنـي ما لم تتم إضافة حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS بحذر لتشكيل طبقة سفلية. عندها ينتج لون بنـي في السطح الفاصل بين السائلين.

B. يضاف 2 ملغ من مادة الاختبار الناعمة إلى مزيج من 0.1 مل من النتروبنزين nitrobenzene R و0.2 مل من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS. يترك للركود في درجة حرارة الغرفة مدة خمس دقائق، ويبرد في الثلج، ويضاف ببطء مع المزج 5 مل من الماء و3 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (~400 غ/ل) TS. يضاف 5 مل من الأسيتون acetone R، يخض ويترك لينفصل. ينتج في الطبقة العلوية لون بنفسجي شديد.

الأورثو فُسفَات Orthophosphates

A. يضاف قطرة فقطرة لكمية من محلول حمض النتريك (~130 غ/ل) TS إلى 5 مل من محلول مولبدات الأمونيوم (95 غ/ل) TS حتـى تذوب أية رسابة يمكن أن تظهر. يقسم هذا المحلول إلى قسمين، يضاف إلى أحد القسمين من محلول الاختبار المُحمض بمحلول حمض النتريك (~130 غ/ل) TS كما هو معين في الأفرودة، ويغلى كلا القسمين. تتشكل رسابة صفراء اللون مع محلول الاختبار بينما لا يظهر القسم الثانـي أكثر من عُموم طفيفة.

B. يحضر محلول مستعدل كما هو معين في الأفرودة ويضاف من محلول ـنترات الفَضة (40 غ/ل) TS. تنتج رسابة صفراء اللون، لا تصبح داكنة عند تسخين المحلول حتـى الغليان. تكون الرسابة ذَوابة في محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS وفي محلول حمض الِنتريك (~1330 غ/ل) TS.

البوتاسيوم Potassium

يحضر محلول قِلْوي كما هو معين في الأفرودة ويعالج ـبمحلول رباعي فينيل بورات الصوديوم (30غ/ل) sodium tetraphenylborate TS. فتنتج رسابة بيضاء اللون.

الساليسيلات Salicylates

يعالج محلول مستعدل neutral كما هو معين في الأفرودة مع محلول كلوريد الحديديك (25 غ/ل) ferric chloride TS. يظهر لون بنفسجي ضارب إلى الحُمرة الشديد، الذي يبقى عند إضافة مقدار قليل من محلول حمض الأسيتيك acetic acid TS (~300 غ/ل) ولكنه يزول بإضافة محلول حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid (~70 غ/ل) TS، مع انفصال رسابة بلورية بيضاء اللون.

الصوديوم Sodium

A. ترطب كمية من المادة ـبمحلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS. ينتج لون أصفر شديد عندما يدخل المحلول في لهب غير ذي لمعة.

ملاحظة: يجرى الاختبار B إن لم يكن بالإمكان ولأسباب تقنية technical إجراء الاختبار A.

B. يحمض المحلول كما هو معين في الأفرودة بمحلول حمض الأسيتيك (~60 غ/ل) TS، يرشح، إذا كان ذلك ضرورياً، ويعالج مع محلول اليورانيل/أسيتات الِزنك uranyl/zinc acetate TS. تنتج رسابة متبلورة صفراء اللون.

السلفات Sulfates

A. يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة ويضاف من محلول كلوريد الباريوم (50 غ/ل) barium chloride TS. تتشكل رسابة بيضاء اللون، تكون غير ذوابة عملياً في محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS.

B. يضاف إلى المحلول كما هو معين في الأفرودة، من محلول أسيتات الرصاص (80 غ/ل) lead acetate TS. تتشكل رسابة بيضاء اللون، تكون ذوابة في محلول أسيتات الأمونيوم (80 غ/ل) ammonium acetate TS وفي محلول هيدروكسيد الصوديوم (~80 غ/ل) TS، ولكنها غير ذوابة عملياً في الماء الحار.

الطرطرات Tartrates

A. يحمض المحلول كما هو معين في الأفرودة ـبمحلول حمض الأسيتيك (~300 غ/ل) TS، ويضاف قطرة واحدة من

محلول سلفات الحَديدوز ferrous sulfate (15 غ/ل) TS، وبضع قطرات من محلول بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide TS، وكمية كافية من محلول هيدروكسيد الصوديوم (~80 غ/ل) TS لجعل المحلول قَلْوياً. ينتج لون أحمر أُرجوانـي أو بنفسجي.

B. يمزج بضع ميلي‌لترات من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TSمع بضع قطرات من محلول الريزورسينول resorcinol (~20 غ/ل) TS وبضع قطرات من محلول بروميد البوتاسيوم potassium bromide (100 غ/ل) TS ويضاف قطرتان إلى ثلاث قطرات من المَحلول كما هو معين في الأُفرودة. يسخن السائل في حمام مائي مدة 5-10 دقائق. ينتج لون أزرق شديد. يبرد السائل ويصب في الماء. يصبح لون المحلول أحمر.

الاختبار الحدي لأجل الكلوريدات LIMIT TEST FOR CHLORIDES

يقَدم الاختبار الحَدي لأجل الكلوريدات للتوضيح على أنه يجب أن لا يزيد مضمون الكلوريدات عن الحَد المُعطى في الأُفرودة الفردية individual monograph بدلالة عدد المِكروغرامات micrograms من أيونات الكلوريد chloride ions في كل 1 غرام من المادة المُختبرة. يحتوي المحلول المِعياري الذي تتم مقارنة الغموم معه على 250 مِكروغرام من أيونات الكلور Cl^-.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يجرى الاختبار في أنابيب مقارنة مسطحة القعر متوافقة من الزجاج الشفاف بسعة 70 مل وبقطر داخلي قُرابة 23 ملم مسنن بوسمة mark عند الحجم 45 مل وعند الحجم 50 مل. تعد اسطوانات نِسلِر Nessler مناسبة لهذه الأبعاد المَذكورة آنفاً. تعنـي عبارة expression "أنابيب متوافقة matched tubes" أنابيب تكون متوافقة قدر الإمكان في قطرها الداخلي وفي كافة النواحي الأخرى.

يحضر المحلول كما هو معين في الأُفرودة، ينقل إلى أنبوب مقارنة، ويخفف بالماء إلى 50 مل ويضاف 1 مل من محلول نِترات الفَضة (40 غ / ل) TS. يحرك فوراً بقَضيب من الزجاج، ويوضع جانباً مدة 5 دقائق، محمياً من أشعة الشمس المباشرة. لا تكون الغموم opalescence الناتجة أكثر من غُموم محلول مِعياري محضر بصورة مشابهة عندما ينظر باتجاه المحور العمودي للأنبوب في ضوء منتشر مقابل خلفية سوداء.

الغُموم المِعيارية Standard opalescence

يقاس 5.0 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid CITS و10 مل من محلول حمض النتريك (~130 غ/ل) TS في أنبوب مقارنة comparison tube. يخفف بالماء إلى 50 مل، ويضاف 1 مل من محلول نِترات الفَضة (40 غ/ل) TS. يحرك فـوراً بقَضيب زجاجي ويوضع جانـباً مدة 5 دقائق، محمياً من أشعة الشمس المباشرة.

الاختبار الحدي لأجل السلفات LIMIT TEST FOR SULFATES

يقَدم الاختبار الحدي لأجل السلفات لتوضيح أن المحتوى من السلفات يجب أن لا يزيد عن الحد المُعطى في الأفرودة الفردية بدلالة عدد المِكروغرامات من السلفات في كل 1 غرام من المادة المُختبرة.

يحتوي المحلول الذي تتم مقارنة العكر مقابله على 480 مِكروغرام من SO_4^{--} أكثر مما هو موجود في مستعلق سلفات الباريوم المِعياري standard barium sulfate suspension.

الإجراء المُوصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يجرى الاختبار في أنابيب مقارنة مسطحة القعر متوافقة من الزجاج الشفاف بِسعة 70 مل وبقطر داخلي 23 ملم مسنن بوسمة mark عند الحجم 45 مل وعند الحجم 50 مل. تعد اسطوانات نِسلِر Nessler مناسبة لهذه الأبعاد المذكورة آنفاً. تعنـي عبارة expression ''أنابيب متوافقة matched tubes''، أنابيب تكون متوافقة قدر الإمكان في قطرها الداخلي وفي كافة النواحي الأخرى.

يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة، ينقل إلى أنبوب مقارنة، يخفف بالماء إلى 45 مل ويضاف 5 مل من مستعلق محلول سلفات الباريوم TS. يحرك فوراً بقَضيب من الزجاج، يوضع جانباً مدة 10 دقائق. لا يكون العكر turbidity الناتج أكثر من عكر المِعياري المُحضر بشكل مشابه عندما يرى باتجاه المحور العمودي للأنبوب في ضوء منتشر مقابل خلفية سوداء.

العكر المِعياري Standard turbidity

يقاس 1.0 مل من محلول حمض السلفوريك sulfuric acid VS (0.005 مول/ل) و3 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS في أنبوب مقارنة comparison tube. يخفف بالماء إلى 45 مل، ويضاف 5 مل من مستعلق سلفات الباريوم barium sulfate suspension TS. يحرك فوراً بقَضيب من الزجاج ويوضع جانباً مدة 10 دقائق.

الاختبار الحدي لأجل المعادن (الفلزات) الثقيلة LIMIT TEST FOR HEAVY METALS

يقدم الاختبار الحَدي لأجل المعادن (الفلزات) الثقيلة لتوضيح أن المحتوى من الشوائب المعدنيةmetallic impurities التـي تتلون بسلفيد الهيدروجين hydrogen sulfide لا يزيد عن حد المعادن الثقيلة المُعطى في الأفرودة الفردية بدلالة عدد المِكروغرامات من الرصاص lead في كل 1 غرام من مادة الاختبار.

يتكون الاختبار من عمليتين متتابعتين: تحضير محلول الاختبار، وتطُور اللون بواسطة التفاعل مع سلفيد الهيدروجين hydrogen sulfide، متبوعا بمقارنة اللون الناتج مع ذلك الذي ينتج مع محلول من الرصاص المِعياري standard.

يجرى تحضير محلول الاختبار، كما هو معين في الأفرودة، وفقا للإجراءات من 1 إلى 4 الموصوفة أدناه. يحضر محلول الشاهِد blank بطريقة مشابهة.

يجرى التفاعل مع سلفيد الهيدروجين بمزج محلول الاختبار مع محلول سلفيد الهيدروجين TS المحضر طازجاً. تتم مقارنة اللون الناتج هذا إما بالمقارنة المباشرة لتلون السائل في أنابيب مقارنة مناسبة (الطريقة A) أو بمقارنة شدة تلون البقَع الناتجة من ترشيح السائل باستعمال جهاز ملائم (الطريقة B).

يمكن بشكل عام أن تطّبق الطريقة A فقط عندما يزيد مقدار المعادن الثقيلة في الوزن من مادة الاختبار المُستعملة عن 5 مِكروغرام؛ لأجل كميات من 2-5 مِكروغرام من المعادن الثقيلة يجب استعمال الطريقة B.

محلول الرصاص المِعياري المُستعمل في الاختبار؛ يخفف محلول الرصاص lead Pb TS الحاوي على 10 مِكروغرام من الرصاص في كل 1 مل. عندما يستخدم 0.1 مل من هذا المحلول لتحضير المِعياري لأجل المُقارنة مع محلول من 1 غ من المادة المُختبرة، فهذا المحلول المِعياري المُحضر يحتوي على 1 مِكروغرام من الرصاص Pb ويمثل المُكافئ لمقدار 1 مِكروغرام من الرصاص في كل 1 غرام من المادة المُختبرة.

الجِهاز Apparatus

لأجل تعيين المعادن (الفلزات) الثقيلة بواسطة الطريقة A يجرى الاختبار في أنابيب مقارنة موافقة مسطحة القعر من الزجاج الشفاف بسعة حوالي 70 مل وبقطر داخلي 23 ملم مسننة بوسمة mark عند الحجم 40 مل وعند الحجم 50 مل. تعد اسطوانات نِسلِر Nessler مناسبة لهذه الأبعاد المذكورة آنفاً. تعنـي عبارة expression "أنابيب متوافقة matched tubes"، أنابيب تكون متوافقة قدر الإمكان في قطرها الداخلي وفي كافة النواحي الأخرى. لأجل مزج المحلول يستعمل قضيب تحريك يفَضل أن يكون له عروة loop في نهايته السفلية.

لأجل تعيين المعادن الثقيلة بواسطة الطريقة B تستعمل مِحقَنة syringe 50–مل مصنوعة من مادة مناسبة (عادة البلاستيك plastic) مع دراق plunger قابل للفصل ومِفصل ذَكر لور المخروطي lure conical joint بقطر داخلي 9 ملم في النهاية السفلية (تعد مِحقَنة ميليبور Millipore syringe XX 11 050 05 مناسبة) متصلة بِلُؤمة adapter لأجل الترشيح.

تكون اللؤمة مصنوعة من مادة مناسبة (تعد لُؤمة ترشيح ميليبور SX00 013 00 من عديد البروبيلين polypropylene مناسبة) ولها مِفصل أنثوي لأجل وصلها مع المِحقَنة. إنها مصممة بحيث تكون قابلة للفصل إلى جزئين لتسمح بتبديل المراشح، يحتوي الجزء السفلي على دعامة لأجل المراشح الغِشائية بقطر 13 ملم. تستعمل لأجل الترشيح سليفة مرشح prefilter مناسبة (تعد سليفة مرشح ميلبور Millipore prefilter AP 2001 300 مناسباً) ومرشح غِشائي مصنوع من مزيج استرات السِلولُوز cellulose esters، قطر 13 ملم، مع فتحة مسم 3 مِكرومتر (يعد مرشح ميليبور Millipore filter SSWP 013 00 مناسباً).

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

تحضير محلول الاختبار Preparation of test solution

الإجراء 1. توزن كمية من المادة المُعينة في الأفرودة، تذاب في 25 مل من الماء، يضبط باهاء pH المحلول إلى 3-4 بمحلول حمض الأسيتيك (~60 غ/ل) Pb TS، أو بمحلول أمونيا ammonia Pb TS (~100 غ/ل)، عند الضرورة، ثم يخفف إلى 40 مل بالماء ويمزج.

الإجراء 2. توزن كمية من مادة معينة في الأفرودة، تذاب في قُرابة 30 مل من مذيب معين (يمكن أن يستعمل محلول الإيثانول ethanol TS (~50 غ/ل)، الميثانول methanol R، الأسيتون acetone R، أو الديوكسان dioxanR)، يضاف 0.5 مل من محلول حمض الأسيتيك acetic acid TS (~300 غ/ل)، ويخفف إلى 40 مل بالمذيب solvent.

الإجراء 3. توضع الكمية من المادة المُعينة في الأفرودة في بوتقة crucible مناسبة، يفضل أن تكون مصنوعة من السيليكا silica، وتشعل بحذر بدرجة حرارة منخفضة حتـى يتفَحم charred المحتوى بشكل كامل. يمكن أن تغطى البوتقة بغطاء بشكل مقَلقَل خلال التفحيم charring. يضاف إلى محتوى البوتقة 2 مل من محلول حمض النتريك nitric acid TS (~1000 غ/ل) و5 قطرات من محلول حمض السلفوريك sulfuric acid TS (~1760 غ/ل)، ويسخن بحذر حتـى تتطور دخائن fumes بيضاء اللون، ومن ثم يشعل، يفَضل في أتون التنور muffle furnace، بدرجة حرارة 500 م° حتـى يحترق الكربون احتراقاً كاملاً. يبرد، يضاف 2 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS، ويبخر ببطء في حمام مائي حتـى الجفاف. ترطب الثُمالة residue بقطرة واحدة من محلول حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid TS (~250 غ/ل)، يضاف 10 مل من الماء الساخن، ويهضم digest مدة دقيقتين. يضاف، قطرة فقطرة، من محلول الأمونيا ammonia Pb TS (~100 غ/ل)، حتـى يصبح باهاء pH المحلول بين 8 و8.5، ثم يضاف، قطرة فقطرة، من محلول حمض الأسيتيك acetic acid Pb TS (~60 غ/ل)، لضبط الباهاء بين 3 و4. يرشح إذا كان ذلك ضروريا، تغسل البوتقة والمُرشح بقرابة 10 مل من الماء، يخفف بالماء إلى 40 مل، ويمزج.

الإجراء 4. توضع الكمية من المادة المُعينة في الأفرودة في بوتقة مناسبة، يفَضل أن تكون مصنوعة من السيليكا، يمزج جيدا بحوالي 0.5 غ من أكْسيد المغنزيوم magnesium oxide R ويرمد حتـى يتم الحصول على كتلة متجانسة بيضاء اللون. إذا بقيت الثُمالة متلْونة بعد 15 دقيقة من الترميد incineration، تترك البوتقة تبرد، يمزج المُحتوى بشكل جيد بقَضيب زجاجي ويستأنف التسخين. بعد ذلك، تذاب الثُمالة في محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS، يضاف، قَطرة فقطرة، من محلول الأمونيا ammonia Pb TS (~100 غ/ل)، حتـى يصبح باهاء المحلول بين 8 و805، ثم يضاف، قطرة فقطرة أيضاً، من محلول حمض الأسيتيك acetic acid Pb TS (~60 غ/ل)، لضبط الباهاء إلى 3-4، يرشح، يخفف بالماء إلى 40 مل، ويمزج.

تطور اللون وقياسه Colour development and measurement

الطريقة A.

يضاف إلى 40 مل من السائل المُحتوى في أنبوب المُقارنة 10 مل من محلول سلفيد الهيدروجين TS الطازج التحضير، يمزج ويترك للاستقرار مدة 5 دقائق.

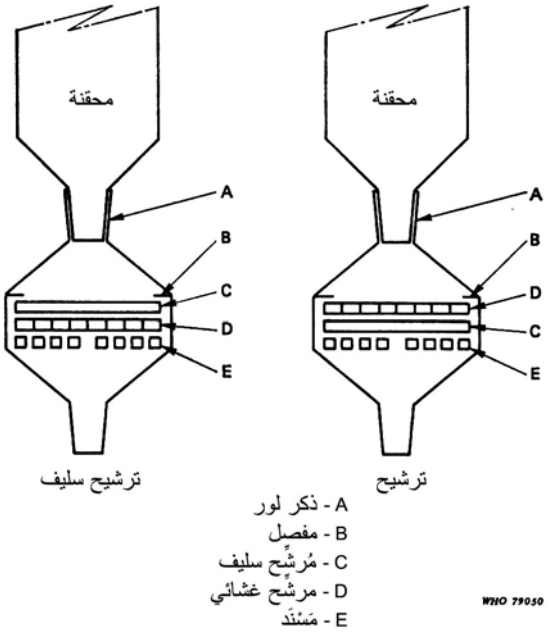
يوضع في أنبوب مقارنة آخر حجم من محلول مخفف للرصاص lead Pb TS، المُحتوي على الرصاص المُكافئ للحد المُعين في الأفرودة من المعادن الثقيلة، يخفف بالماء، يضبط الباهاء pH بمحلول الأمونيا ammonia Pb TS (~100 غ/ل) ومحلول حمض الأسيتيك acetic acid Pb TS (~60 غ/ل) إلى 3-4؛ يخفف بالماء أو بالمُذيب المُستعمل حتى 40 مل، يمزج، يضاف 10 مل من محلول سلفيد الهيدروجين TS الطازج التحضير، يمزج ويترك للاستقرار مدة 5 دقائق.

تقارن الألوان بالإبصار باتجاه المحور العمودي للأنبوب في ضوء منتشر مقابل خلفية بيضاء اللون، أو بواسطة طريقة أخرى مناسبة. لا يكون لون محلول الاختبار أكثر عتمة من تلك التي للمحلول المعياري للرصاص.

الطريقة B.

تؤخذ محقنة الترشيح، ترتب سليفة المُرشح والمرشح الغشائي كما هو موصى به في المبيان diagram لأجل الترشيح السليف prefiltration، ينزع الدراق plunger من المحقَنة syringe، يوضع محلول الاختبار في المحقَنة، يعاد وضع الدراق، ويرشح محلول الاختبار ببطء بواسطة ممارسة ضغط منتظم على الدراق. تجمع الرشاحة في دورق beaker أو في أنبوب اختبار. تفتح اللُؤمة adapter ويفحص فيما إذا كان المرشح الغشائي membrane filter خالٍ من الشوائب impurities. وإذا لم يكن ذلك، يستبدل المُرشح وتكرر العملية بالطريقة نفسها. ثُم يعاد ترتيب سليفة المُرشح والمُرشح الغشائي كما هو موصى به في (الشكل 4). يضبط باهاء الرشاحة بمحلول الأمونيا ammonia Pb TS (~100 غ/ل) وبمحلول حمض الأسيتيك acetic acid Pb TS (~60 غ/ل) على 3-4، يضاف 10 مل من محلول سلفيد الهيدروجين hydrogen sulfide TS الطازج التحضير، ترشح كافة الكواشف reagents مسبقا من خلال مرشح غشائي، يمزج، يترك للاستقرار مدة 5 دقائق، ينزع الدراق، يوضع المحلول داخل المحقَنة، ويرشح من خلال مرشح غشائي بواسطة ممارسة بطيئة لضغط منتظم أو معتدل على الدراق. تفتح اللُؤمة وينزع المرشح الغشائي.

يؤخذ حجم من محلول مخفف للرصاص Pb TS المحتوي على مقدار من الرصاص يكافئ حد المعادن الثقيلة كما هو معين في الأفرودة، يخفف بالماء، يضبط الباهاء بمحلول الأمونيا ammonia Pb TS (~100 غ/ل) وبمحلول حمض الأسيتيك acetic acid Pb TS (~60 غ/ل) على 3-4، يخفف بالماء إلى 40 مل، يمزج، ويكمل العمل كما هو موصوف أعلاه.



الشكل 4. الاختبار الحَدي لأجل المعادن الثقيلة: الطريقة B

تقارن شدة تلون البقَع الناتجة على المراشح الغِشائية. لا يكون اللون الناتج من محلول الاختبار أكثر شدة من ذلك الناتج من المحلول المِعياري للرصاص.

الاختبار الحدي لأجل الحديد LIMIT TEST FOR IRON

يقدم الاختبار الحدي لأجل الحَديد iron لتوضيح أن المحتوى من الحَديد يجب أن لا يزيد عن الحد المُعطى في الأفرودة الفردية بدلالة عدد المِكروغرامات من الحَديد في الغرام من المادة المُختبرة.

يحتوي المحلول المِعياري الذي تمت مقارنة اللون مقابله على 40 مِكروغرام من الحديد.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يطّبق الاختبار في أنابيب مقارنة متوافقة مسطحة القَعر من الزجاج الشفاف ِبسعة 70 مل وبقطر داخلي حوالي 23 ملم مسننة بوسمة mark عند الحجم 45 مل وعند الحجم 50 مل. تعد اسطوانات ِنسلِر Nessler مناسبة لهذه الأبعاد المذكورة. تعنـي عبارة expression "أنابيب متوافقة matched tubes"، أنابيب تكون متوافقة قدر الإمكان في قطرها الداخلي وفي كافة النواحي الأخرى.

تحضر المادة كما هو معين في الأفرودة، أو تذاب الكمية المُوصى بها مباشرة في 40 مل من الماء، وينقل إلى أنبوب مقارنة. يضاف 2 مل من محلول حمض السيتريك citric acid FeTS (180غ/ل) وقَطرتان من حمض ميركابتو أسيتيك

mercaptoacetic acid R؛ يمزج، يقلون بمحلول الأمونيا ammonia FeTS (100غ/ل)، يخفف بالماء إلى 50 مل، ويترك مدة 5 دقائق للاستقرار. لا يكون اللون الناتج أكثر شِدة من اللون المِعياري المُحضر بشكل مشابه عندما يرى باتجاه المحور العمودي للأنبوب في ضوء منتشر مقابل خلفية بيضاء.

اللون المِعياري Standard colour

يقاس 2 مل من المحلول المِعياري للحديد iron standard FeTS و40 مل من الماء في أنبوب المُقارنة. يضاف 2 مل من محلول حمض السيتريك citric acid FeTS (180 غ/ل) وقطرتان من محلول حمض ميركابتو أسيتيك mercaptoacetic acid R؛ يمزج، يقلون بمحلول الأمونيا ammonia FeTS (100 غ/ل)، يخفف بالماء إلى 50 مل، ويترك مدة 5 دقائق للاستقرار.

الاختبار الحدي لأجل الزرنيخ LIMIT TEST FOR ARSENIC

يُقدم الاختبار الحدي لأجل الزرنيخ arsenic لتوضيح أن المحتوى من الزرنيخ يجب أن لا يزيد عن الحد المُعطى في الأفرودة الفردية بدلالة عدد المِكروغرامات من الزرنيخ في كل 1 غرام من المادة المُختبرة.

بغية إجراء الاختبار الحَدي لأجل الزرنيخ يحضر محلول من المادة المُختبرة بحسب الإجراء المُعين في الأفرودة. يضمن هذا الإجراء على أن المحلول يحتوي في كل حالة كامل الزرنيخ (إذا كان أياً منه موجوداً) الموجود في المادة.

تحتوي اللطخة المِعيارية standard stain التـي تتم المُقارنة مقابلها على 10 مِكروغرام من As.

يمكن أن يستعمل الإجراء الموصوف أيضا لتعيين كمية الزرنيخ في المادة بمقابلة عمق depth لون اللطخة مع سِلْسِلة من اللُطخات المِعيارية. تدل اللطخة المُكافِئة إلى 1 مل من اللطخة المِعيارية الناتجة من العمل على 10 غ من المادة على أن مِقدار الزرنيخ هو 1 مِكروغرام/غرام.

في بيان حدود الزرنيخ، يعبر عن مقدار الزرنيخ المَسموح به على شكل As.

الجهاز Apparatus

النمط المناسب للجهاز موصوف أدناه، ويتم توافر أجهزة مقبولة أُخرى.

قارورة عريضة الفم بسعة قُرابة 120 مل، مزودة بسدادة مطاطية rubber bung يمر من خلالها أنبوب زجاجي. يصنع هذا الأخير، من زجاج الأنابيب العادية، والذي طوله 200 ملم وقطره الداخلي 605 ملم تماماً (القطر الخارجي حوالي 8 ملم)، مسحوب في إحدى نهايتيه إلى قطر قُرابة 1 ملم، وله تجويف لا يقل قطره عن 2 ملم منتفخ في جانب الأنبوب، بالقرب من الجانب المُتضيق. يمر الأنبوب خلال سدادة تناسب bung fitting القارورة بحيث أنه، عندما يدخل في القارورة الحاوية على 70 مل من السائل، تكون النهاية المُتضيقة للأنبوب فوق سطح السائل ويكون التجويف في الجانب أسفل قاع السدادة bung. تكون النهاية العلوية للأنبوب مقطوعة بشكل مربع، وهي إما أن

تكون مدورة بشكل قليل أو ملساء السطح.

ولكل من السدادتين المَطاطيتين (25 ملم × 25 ملم)، تجويف مثقوب مركزيا وبقطر حقيقي 6.5 ملم تماماً، مرتبطتين بإحكام برباط مطاطي أو مِشبك زنبرك spring clip لأجل مسكهما مع بعضِهما بإحكام، ومن جهة أُخرى، يمكن أن يستبدل بالسدادتان أي اِنتاء construction مناسب يلبـي شروط الاختبار، كما هو موصوف أدناه.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يحشى أنبوب زجاجي برفق بالقطن، المُرطب آنفاً بمحلول أسيتات الرصاص (~80 غ/ل) TS ويجفف، بحيث يكون السطح العلوي للقطن على ارتفاع لا يقل عن 25 ملم من أسفل قمة الأنبوب.

توضع النهاية العلوية للأنبوب في النهاية الضيقة لأحد زوجي السدادتين المَطاطيتين، إما (1) إلى عمق حوالي 10 ملم في حالة الأنبوب ذي النهاية المُدورة أو (2) بحيث تكون النهاية الملساء السطح للأنبوب منحشرة بالنهاية الأكبر للسدادة. توضع قطعة من ورق كاشف بروميد الزئبق mercuric bromide AsR المُسطح على قمة السدادة، وتوضع السدادة الأخرى فوقها. يربط المجموع بواسطة رِباط مطاطي أو مِشبك زنبرك، في مثل هذه الطريقة يلتقي ثقبا السدادتين (أو ثقب السدادة العلوية والأنبوب الزجاجي) ليشكلا أنبوباً حقيقياً بقطر 6.5 ملم معترض بواسطة حجاب diaphragm من ورق بروميد الزئبق mercuric bromide AsR.

بدلا عن هذه الطريقة من تعليق ورق بروميد الزئبق AsR، تستخدم أية طريقة أُخرى ممكنة شرط (1) أن يمر كامل الغاز المُتطور خلال الورق، (2) أن يكون قسم من الورق على تماس مع الغاز بدائرة قطرها 6.5 ملم، (3) أن يكون الورق محمياً من ضوء الشمس خلال الاختبار.

يوضع المحلول، المُحضر كما هو معين في الأفرودة، في قارورة عريضة الفم، يضاف 1 غ من يوديد البوتاسيوم potassium iodide AsR و10 غ من الزنك المُحبب granulated zinc AsR، ويوضع الأنبوب الزجاجي المُحضر بشكل مجموعة بسرعة في موضعه. يترك التفاعل ليتطور مدة 40 دقيقة. تقارن أية لُطخة صفراء اللون تنتج على ورق بروميد الزئبق mercuric bromide AsR، بلُطخة مِعيارية، ناتجة بطريقة مشابهة من كمية معروفة من محلول الزرنيخ المُخففdiluted arsenic AsTS. تجرى المُقارنة في ضوء النهار وفوراً بعد تحضير متواقت للُطخات الاختبار والمِعياري؛ تذبل اللُطخات بالحفظ.

درجة الحرارة الأكثر مناسبة لأجل إجراء الاختبار بشكل عام هي حوالي 40 م° ولكن، بما أن معدل تطور الغاز يختلف باختلاف الوجيبات batches من كاشف الزنك المُحبب granulated zinc AsR، يمكن ضبط درجة الحرارة للحصول على تطور نظامي للغاز، ولكن ليس بالشكل العنيف. يمكن أن يعجل accelerated التفاعل بوضع الجهاز على سطح دفيء، يجب الحذر لضمان بقاء ورق بروميد الزئبق AsR جافا تماما أثناء الاختبار.

بين الاختبارات المتتالية، يجب أن يغسل الأنبوب بمحلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل AsTS)، ويشطف بالماء، ويجفف.

اللطخة المعيارية Standard stain

يحضر المحلول بإضافة 10 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك القصديري stannated hydrochloric acid (~250 غ/ل AsTS) و1 مل من محلول الزرنيخ arsenic AsTS المُخفف dilute، إلى 50 مل من الماء. يعطي المحلول الناتج، عندما يعالج كما هو موصوف في الاختبار العام، لطخة على ورق بروميد الزئبق mercuric bromide paper AsR، التـي تعد اللطخة المعيارية المَرجعية.

الرماد المسلفَت SULFATED ASH

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يوزن بالضبط قُرابة 1 غ من المادة، أو الكمية المُعينة في الأفرودة، في بوتقة dish مناسبة (عادة ما تكون من البلاتين platinum) ويرطب moisten بمحلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل TS). يسخن بلطف لنزع زيادة الحمض ويشعل (يلهب) إلى درجة حرارة 800 م° حتـى تتلاشى كل الجُسيمات السوداء اللون؛ يكرر الترطيب بمحلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل TS) ويعاد الإشعال. تضاف كمية قليلة من كربونات الأمونيوم ammonium carbonate R ويشعل (يلهب) ignite حتـى الوزن الثابت.

طريقة حوجلة الأكسجين OXYGEN FLASK METHOD

تتكون طريقة حوجلة الأكسجين لأجل تعيين الهالوجينات halogens والكبريت sulfur في المركبات العضوية organic من إجراء احتراق متبوعاً بالتعيين المُلائم بالقياس بالمُعايرة titrimetric determination. ينتج احتراق المادة العضوية في الأكسجين منتجات لا عضوية ذَوابة في الماء water-soluble inorganic، التـي تعين كما هو موجه لأجل العنصر الفَردي individual element.

الجهاز Apparatus

يطبق الاحتراق combustion في حوجلة مخروطية مناسبة التـي تندمج في سدادتا إحدى نهايتـي قطعة من سِلك بلاتينـي. تستعمل حوجلة ذات حجم 500 مل، ما لم تكن هناك طريقة أخرى معينة في الأفرودة. تعلّق بالقرب من النهاية الأخرى للسِلك، قطعة شاش بلاتينية platinum gauze لتقَدم وسيلة لإبقاء المادة صافية للسائل الماص absorbing liquid أثناء الاحتراق.

الإجراءات الموصى بها RECOMMENDED PROCEDURES

تحذير CAUTION: يجب أن يرتدي المُحلل نظارات أمان وأن يستعمل درعاً للأمان يضعه بينه وبين الجهاز. يجب أن تكون الحَوجلة نظيفة على نحو مدقق scrupulously وخالية من كل آثار المُذيبات العضوية.

تغلف مادة الاختبار في قطعة من ورق الترشيح الخالية من الهاليد halid-free بطول 5 سم وبعرض 3 سم، يتم التأمين على المَضمومة package في شاش بلاتيني، وتدخل فيها إحدى نهايتـي الشريط strip الضيق لورق الترشيح. يرطَّب عنق الحَوجلة بالماء، ويوضع السائل الماص المُعين في الحَوجلة، تملأ الحَوجلة بالأكسجين oxygen، وتضاء النهاية الحُرة للشريط الضيق لورق الترشيح وتدخل السدادة فوراً. يحافظ على السدادة في مكانها بثبات. عندما يبدأ الاحتراق بالنشاط، يتم إمالة الحوجلة لمنع المادة غير المحترقة بشكل تام من السقوط في السائل. تخض الحَوجلة، فورا بعد تمام الاحتراق، بشكل متقطع قُرابة 10 دقائق، يوضع قليل من الماء حول حافة الحوجلة، تسحب السدادة بعناية، وتشطف السدادة، والسِلك البلاتيني، والشاش البلاتيني، وجوانب الحَوجلة بالماء. يكمل تحليل هذا المحلول كما هو معين في الأفرودة.

يجب أن تكون المادة القابلة للاذرار pulverizable مسحوقة بنعومة ومزوجة جيداً قبل أن يجرى وزن الكمية المُعينة.

لأجل السوائل، تستعمل كبسولات capsules من مادة مناسبة (على سبيل المِثال الميثيل سِلُولوز methyl-cellulose). توضع الكمية المُعينة فوق قُرابة 15 ملغ من ورق ترشيح صوفي عديم الرماد ashless filter-paper flock محتواة في أحد أجزاء الكبسولة المناسبة الحجم، تغلق الكبسولة، وتدخل إحدى نهايتـي الشريط الضيق لورق الترشيح بين الجزئين، ويتم تأمين الكبسولة في الشاش البلاتيني.

تَعيين البروم والكلور Determination of bromine and chlorine

تستعمل طَريقة حوجلة الأكسجين الموصوفة آنفاً، تحرق كمية المادة المُعينة في الأفرودة. يتكون السائل الماص من 17 مل من محلول بيرو كسيد الهيدروجين hydrogen peroxide TS (~60 غ/ل) و3 مل من الماء. عندما تكتمل العملية، تشطف السدادة، والسِلك البلاتينـي، والشاش البلاتيني، وجوانب الحَوجلة بمقدار 40 مل من الماء.

يضاف 5 قطرات من محلول زرقة البروموفينول/الإيثانول bromophenol blue/ethanol TS ومن ثُم يضاف، قطرة قطرة، من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 مول/ل) VS حتـى يتبدل اللون من الأصفر إلى الأزرق. ومن ثم يضاف 1 مل من حمض النِتريك (3 غ/ل) TS و5 قطرات من محلول ثُنائي فينيل كاربازون/ الإيثانول diphenyl-carbazone/ethanol TS كمشعِر indicator، ويعاير بمحلول نِترات الزئبق mercuric nitrate VS (0.01 مول/ل) حتـى يتحول المحلول إلى اللون البنفسجي الخفيف.

كل 1 مل من نِترات الزئبق (0.01 مول/ل) VS يكافىء 1.598 ملغ من Br أو 0.709 ملغ من Cl.

تَعيين الفلور Determination of fluorine

تستعمل طَريقة حوجلة الأُكسجين الموصوفة آنفاً في الصفحة 124، وتحرق كمية المادة المُعينة في الأُفرودة. يتكون السائل الماص من 15 مل من الماء. عندما تتم العملية، تشطّف السدادة، والسِلك البلاتيني، والشاش البلاتيني، وجوانب الحَوجلة بمقدار 40 مل من الماء.

يضاف 0.6 مل من محلول سلفونات الأليزارين (1 غ/ل) alizarinsulfonate TS ومن ثُم يضاف، قَطرة فقطرة، من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 مول/ل) VS حتـى يتبدل اللون من الحُمرة القرنفلي إلى الأصفر. يضاف 5 مل من محلول دارئة الأسيتات acetate buffer TS، ذو باهاء 3.0، ويعاير بواسطة محلول ِنترات الثُوريوم thorium nitrate VS (0.005 مول/ل) حتـى يتبدل لون المحلول الأصفر إلى الأصفر الضارب إلى الأحمر القُرنفلي.

كل 1مل من محلول ِنترات الثوريوم (0.005 مول/ل) VS يكافىء 0.380 من F.

إذا نشأت صعوبات في ملاحظة تبدل لون المُشعر indicator، يجب أن يجرى اختبار تمهيدي مع محلول يحتوي عل كميات معروفة من فلور لا عضوي inorganic fluoride.

تَعيين اليود Determination of iodine

تستعمل طَريقة حوجلة الأُكسجين الموصوفة في الصفحة 120، ويتم حرق كمية المادة المُعينة في الأُفرودة. يتكون السائل الماص من 10 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.2 مول/ل) VS. عندما تكتمل العملية، تشطّف السدادة، والسِلك البلاتينـي، والشاش البلاتينـي، وجوانب الحَوجلة بواسطة 25 مل من محلول أسيتات البوتاسيوم TS مضافاً إليها 15 قطرة من محلول البروم bromine TS1. ثُم يشطّف بواسطة 40 مل من الماء ويضاف محلول حمض الفورميك (الفورميك) formic acid TS (~1080 غ/ل)، قطرة فقطرة، حتـى زوال اللون، و20 مل من محلول حمض السلفوريك (0.05 مول/ل) VS، و0.5 غ من يوديد البوتاسيوم R، ويترك مدة 5 دقائق للركود. يعاير اليود المُتحرر liberated iodine ِبمحلول ثَيوسلفات الصوديوم sodium thiosulfate VS (0.005 مول/ل)، بإضافة محلول النشا starch TS كَمشعِر indicator بالقرب من نهاية المُعايرة.

كل 1 مل من محلول ثَيوسلفات الصوديوم (0.05 مول/ل) VS يكافىء 1.06 ملغ من I.

تَعيين الكبريت Determination of sulfur

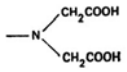
تستعمل طَريقة حوجلة الأُكسجين الموصوفة في الصفحة 120، ويتم حرق كمية المادة المُعينة في الأُفرودة. يتكون السائل الماص من 12.5 مل من محلول بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide TS (~60 غ/ل). عندما تكتمل العملية، تشطّف السدادة، والسِلك البلاتينـي، والشاش البلاتينـي، وجوانب الحَوجلة بمقدار 40 مل من الماء. يغلى المحلول مدة 10 دقائق، يبرد، ويضاف 2 مل من محلول حمض الأسيتيك (~300 غ/ل) و20 مل من محلول الإيثانول (~750 غ/ل). يعاير ِبمحلول ِنترات الباريوم barium nitrate VS (0.01 مول/ل) باستعمال قَطرتين من محلول

الثورين thorin TS (2 غ/ل) وقطرتين من محلول كلوريد الميثيل ثيونينوم methylthioninium chloride TS (0.2 غ/ل) كمشعِر حتـى يتبدل اللون الأصفر إلى الأحمر القُرنفلي pink.

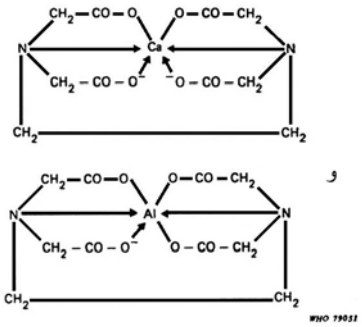
كل 1 مل من محلول ِنترات الباريوم (0.01 مول/ل) VS يكافىء 0.321 ملغ من S.

المعايرات بِمقياس المعقدات COMPLEXOMETRIC TITRATIONS

عوامل تشكيل المُعقدات complexing agents القَيمة كمحاليل للمعايرة titrants هي أحماض الأمينو بولي كربوكسيليك aminopolycarboxylic acids التـي تملك مجموعة مميزة:



إن مثل هذه المركبات قادرة على تشكيل معقدات خلابة chelate مع كاتيونات cations متعددة يكون فيها الكاتيون مرتبطاً في ِبنية حلَقية. تنتج الحلقة من تشكل رابط شبيه بالملح salt-like bond بين الكاتيون ومجموعات الكربوكسيل سوية مع رابط تساندي coordinate bond عبر زوج وحيد من ِالكترونات electrons ذَرة ِالنتروجين. إذا كانت الحلقة خماسية، تميل عندها الخُلابة المُتشكلة ليكون لها ثبات كبير، لذلك فان معظم محاليل المُعايرة الخالبة chelating المُفيدة هي تلك التـي تنحو نحو تشكيل مثل هذه الحلقات. هذه هي الحالة مع حمض الإيديتيك edetic acid (حمض ايثيلين ثُنائي الأمين تيترا أسيتيك (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)؛ يعرف الملح الثُنائي الصوديوم الأكثر استعمالا بإيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate. يشكل حمض الإيديتيك مع معظم المعادن (الفلزات) التـي تحمل أكثر من وحدة unit شحنة إيجابية، معقدات ذَوابة كثيراً في الماء Water-soluble 1:1 complexes من مثل هذه ِالبنية بحيث تشكل ثلاث حلقات خلابة خماسية علىالأقل، وهذا مما يمنحها confer ثبات كبير على المُعقد. في بعض الحالات، يمكن أن تتشكل روابط تساندية coordinate bonds أُخرى إضافة إلى تلك الناتجة عن منح ِالنتروجين لزوج وحيد من الالكترونات مع أكسجيـني الكربونيل carbonyl oxygens لمجموعات حمض الكربوكسيليك المُتبقية. وهكذا يمكن تمثيل المُعقدات المتشكلة بواسطة الكالسيوم وبواسطة الألمنيوم ثُلاثي التكافؤ trivalent aluminium على النحو التالي:



يعتمد ثبات مثل هذه المُعقدات بدرجة كبيرة على الباهاء pH. تشكل معظم المعادن (الفلزات) metals معقدات تكون ثابتة في المحلول القَلَوي alkaline solution ولكن خلابات القَلَويات الترابية تتفَكك decompose تحت باهاء قُرابة 8، بينما يكون العديد من المعادن (الفلزات) الثُنائية (الزِنك zinc والرصاص lead، على سبيل المِثال) ثابتاً أيضا في محلول حامِضي تماما. غالبا ما تكون المُعقدات المعدنية (الفلزية) الثُلاثية التكافؤ trivalent metal complexes، بفضل الثبات الإضافي الممنوح من العدد الزائد لحلقات الخُلابات chelate rings، ثابتة حتـى في المحاليل الحامضية القوية. في المحاليل القلوية alkaline solutions، ومع ذلك، يمكن أن تترسب بعض هذه المعادن (الفلزات) على شكل هيدروكسيدات hydroxides بوجود حمض الإيديتيك editic acid، ليس بسبب عدم ثبات stability المُعقد ولكن بسبب التأثير الأكثر قوة للذوبانية المُنخفِضة جدا لمُنتج هيدروكسيد المعدن (الفلز) metal hydroxide.

إن ثوابت ثبات خلابات حمض الإيديتيك لبعض المعادن (الفلزات)، بحسب ما سجلها الباحث Schwarzenbach لأجل محاليل 0.1 مول/ل بدرجة حرارة 20 مئوية هي على النحو التالي:

1.7	Na
2.8	Li
8.7	Mg
10.6	Ca
14.3	Fe^{2+}
15.5[a]	Al
16.1	Zn
17.6	Pb
20.4	Hg^{2+}
25.1	Fe^{3+}

[a] تعد خلابات الألمنيوم بطيئة التشكل بحيث أنه عادة ما يعين هذا المعدن (الفِلز) بواسطة المُعايرة الراجِعة back-titration.

لأجل تعيين نقطة التكافؤ في معايرة أيونات المعدن (الفلز) بحمض الإيديتيك، من الضروري استعمال مشعر مناسب الذي يمكن أن يتفاعل مع أيونات الفلز الحُرة الموجودة في المحلول. كان المُشعر الأصلي المُستعمل من قبل Schwarzenbach لأجل معايرة أيونات الكالسيوم calcium ions هو المُروكسيد murexide (بوربورات الأمونيوم ammonium purpurate) ولكن نادراً ما يستعمل هذا المُشعر اليوم. ربما كان المُشعر الذي استعمل بشكل أكبر هو Mordant Black 11 (المعروف أيضاً تحت أسماء تِجارية مختلفة). هذا المُشعر له لون أزرق في محلول أمونياكي ammoniacal solution ولكنه يعطي معقدات حمراء اللون مع العديد من أيونات المعدن (الفلز) في مِثل هذه المحاليل؛ تكون معقدات الفلز المُتشكلة بهذا الشكل أضعف بشكل عام من معقدات حمض الإيديتيك المُناظرة corresponding، بحيث أن المُعايرة مع الإيديتات edetates جاهزة لنزع المعدن (الفلز) من معقد المُشعِر indicator complex ويدل تبدل

اللون إلى الأزرق الكامل على المُعايرة الكاملة للفلز الموجود في المحلول. وقد استعمل Mordant Black 11 بشكل متواتر كمزيج مع برتقالية الميثيل methyl orange، الذي يخدم ليقدم نقطة نهاية endpoint متحراة screened (أكثر قابلية للكشف الفوري).

لقد تم اقتراح العديد من المواد الأخرى واستعملت كمشعِرات لأجل معايرات مقياس المُعقدات، ولكن يجب أن تكون هذه المناقشة محدودة لاعتبارات منها أن لها قيمة كامنة potential في التطبيقات الصيدلانية pharmaceutical. يعطي كل من الكالكون calcon وحمض كالكون كربوكسيليك calconcarboxylic acid لوناً حاداً جداً يتبدل من الحُمرة النبيذي إلى الأزرق الكامل عندما يعاير محلول الكالسيوم بإيديتات الصوديوم sodium edetate في مجال من الباهاء pH 12-14. إذا كان الملغنزيوم magnesium موجودا فانه يترسب على شكل هيدروكسيد hydroxide في هذا الباهاء، بشرط إضافة القلوي مقَدما قبل المُشعِر، وهو لا يتدخل. ولا يكون أي منهما، مع ذلك، ثابتاً جداً في محلول قلوي ويجب أن يضاف كليهما بشكل مفَضل في مرحلة متأخرة في المُعايرة.

المُشعر الآخر الواسع الاستعمال هو برتقالية الزيلينول xylenol orange؛ وهذا هو مشعِر حمض أساس acid-base اعتيادي تم فيه إدخال مجموعات حمض ايمينودي أسيتيك iminodiacetic acid، وهذا ما يسمح للمادة بأن تفعل كمشعر لتشكل معقد المعدن (الفلز) metal-complexing. يعطي المُشعِر لوناً صافياً يتبدل من البنفسجي-القرنفلي إلى اللون الأصفر عند نقطة النِهاية في معايرات الألومينيوم aluminium، والبزموت bismuth، والرصاص lead، والزئبق mercury، والزنك zinc، ويمكن أن يستعمل في باهاء 2-6 وفقا للمعدن (الفِلز) المُعاير.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

الألومينيوم Aluminium

تذاب كمية من المادة، موزونة بمضبوطية، كما هو معين في الأفرودة monograph، في 2 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول/ل) VS و50 مل من الماء، ما لم تكن هناك شروط أخرى للمحلول معطاة في الأفرودة. يضاف 50 مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate VS (0.05 مول/ل) ويستعدل neutralize على محلول حمرة الميثيل/الإيثانول methyl red/ethanol TS بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS. يسخن المحلول حتـى الغليان ويترك في حمام مائي غالٍ مدة لا تقل عن 10 دقائق، يبرد، ويضاف قُرابة 50 ملغ من محلول مزيج مشعِر برتقالية الزيلينول xylenol orange R و5 غ من الميثينامين methenamine R وتعاير زيادة الإيديتات بواسطة محلول نترات الرصاص lead nitrate VS (0.05 مول/ل) حتـى يتحول لون المحلول الأصفر إلى البنفسجي– القُرنفلي. كل 1 مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate VS (0.05 مول/ل) يكافىء 1.349 ملغ من Al.

البزموت Bismuth

تذاب كمية من المادة، الموزونة ـبمضبوطية، كما هو معين في الأفرودة monograph، في أصغر كمية من محلول حمض النتريك nitric acid TS (~130 غ/ل)، ويضاف 50 مل من الماء ويضبط الباهاء بين 1 و2 بواسطة إضافة قطرة قطرة إما من محلول حمض النتريك (~130 غ/ل) TS أو من محلول الأمونيا ammonia TS (~100 غ/ل). يضاف 50 ملغ تقريباً من مزيج مشعِر برتقالية الزيلينول xylenol orange R ويعاير ببطء بواسطة محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate VS (0.05 مول/ل) حتـى يتحول لون المحلول من البنفسجي- القرنفلي إلى الأصفر الكامل. كل 1مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate (0.05 مول/ل) VS يكافىء 10.45 ملغ من Bi.

الكالسيوم Calcium

تذاب كمية من المادة، موزونة ـبمضبوطية، كما هو معين في الأفرودة monograph، في بضع مِيلي لترات من الماء، ويحمض بأقل كمية من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS إذا كان ضروريا، ومن ثم يخفف بالماء إلى قُرابة 100 مل. يعاير ـبمحلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate (0.05 مول/ل) VS حتـى حجم قُرابة 2 مل من نقطة التكافؤ المُتوقعة، ويضاف 4 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (~300 غ/ل) TS و0.1 غ من مزيج مشعر الكالكون calcon indicator mixture R أو من مزيج مشعر حمض الكالكون كربوكسيليك calcon carboxylic acid indicator mixture R وتتابع المُعايرة حتـى يتحول لون المحلول من الأحمر القرنفلي pink إلى الأزرق الكامل. كل 1 مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate VS (0.05 مول/ل) يكافىء 2.004 ملغ من Ca.

الرصاص Lead

تذاب كمية من المادة، موزونة بمضبوطية، كما هو معين في الأفرودة monograph، في 5-10 مل من الماء، ويحمض بأقل كمية من محلول حمض الأسيتيك acetic acid (~300 غ/ل) TS إذا كان ذلك ضرورياً، ومن ثم يخفف بالماء إلى قُرابة 50 مل. يضاف قُرابة 50 ملغ من مزيج مشعر برتقالية الزيلينول xylenol orange indicator mixture R وكمية كافية من الميثين أمين methenamine R (قُرابة 5 غ) حتـى يتحول لون المحلول إلى حمرة ويعاير بمحلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate (0.05 مول/ل) VS حتـى يتحول لون المحلول من البنفسجي الغامق إلى الأصفر الكامل. كل 1 مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate (0.05 مول/ل) VS يكافىء 10.35 ملغ من Pb.

المغنْزيوم Magnesium

تذاب كمية من المادة، موزونة ـبمضبوطية، كما هو معين في الأفرودة monograph، في 5-10 مل من الماء،

ويحمض بأقل كمية من محلول حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid (~70غ/ل) TS إذا كان ذلك ضرورياً، ومن ثم يخفف بالماء إلى قُرابة 50 مل. يضاف قُرابة 10 ملغ من دارئة محلول كلوريد الأمونيوم ammonium chloride buffer TS، باهاء 10.0 TS، و100 ملغ من مزيج مشعر أسود موردانت Mordant Black 11 indicator mixture R ويعاير بواسطة محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate (0.05 مول/ل) VS حتـى يتحول لون المحلول من البنفسجي إلى الأخضر. كل 1 مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate (0.05 مول/ل) VS يكافىء 1.215 ملغ من Mg.

الزنك Zinc

تذاب كمية من المادة، موزونة بمضبوطية، كما هو معين في الأفرودة monograph، في 5-10 مل من الماء، ويحمض بأقل كمية من محلول حمض الأسيتيك acetic acid (~300 غ/ل) TS إذا كان ذلك ضرورياً، ومن ثم يخفف بالماء إلى قُرابة 50 مل. يضاف قُرابة 50 ملغ من مزيج مشعر برتقالية الزيلينول xylenol orange indicator mixture R وكمية كافية من الميثين أمين methenamine R (قُرابة 5 غ) حتـى يتحول لون المحلول إلى أحمر ويعاير بمحلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate (0.05 مول/ل) VS حتـى يتحول لون المحلول من البنفسجي الضارب إلى الأحمر القرمزي إلى الأصفر الكامل. كل 1 مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate (0.05 مول/ل) VS يكافىء 3.268 ملغ من Zn.

المعايرة في الوسط اللاّمائي NON-AQUEOUS TITRATION

لقد تم تعريف الأحماض acids والأُسس bases منذ زمن طويل على أنها المواد التـي عندما تذاب في الماء، تعطي أيونات ions الهيدروجين hydrogen والهيدروكسيل hydroxyl، على التوالي. يفشل هذا التعريف، الذي أُدخل من قبل الباحث أرينيوس Arrhenius، في تمييز recognize حقيقة أن الخواص المُميزة للأحماض والأُسس يمكن أن تتطور أيضاً في مذيبات أخرى. التعريف الأكثر عمومية هو تعريف برونشتيد Bronsted، الذي قام بتعريف الحمض على أنه مانح للبروتونات proton donor، والأساس على أنه متقَبل للبروتونات proton acceptor. الحد الأعرض المُتعادل هو تعريف لويس Lewis، الذي عرف الحمض على أنه أية مادة يمكنها أن تستقبل زوج ِالكترونات electron pair، والأساس على أنه مادة يمكنها أن تمنح زوج ِالكترونات، والاستعدال neutralization على أنه تشكّل لرابط تساندي coordination bond بين الحمض والأساس.

تعين القوة الظاهرية للحمض أو الأساس بمدى تفاعلها مع المُذيب. في المحاليل المائية تبدو كافة الأحماض القوية متساوية القُوة لأنها تتفاعل مع المُذيب وتتحول بشكل كامل تقريباً إلى أيون الهيدرونيوم hydronium ion (H_3O^+) وأنيون الحمض acid anion. في المُذيب الأليف للبروتون protophilic بشكل ضعيف مثل حمض الأسيتيك acetic

acid، فان مدى تشكل أيون الأسيتونيوم acetonium ion ($CH_3COOH_2^+$) بسبب إضافة بروتون proton يوفر تمايزا أكثر حساسية لقوة الأحماض ويظهر أن ترتيب نقصان القوة لأجل الأحماض هو البيركلوريك perchloric، الهيدروبروميك hydrobromic، السلفوريك sulfuric، الهيدروكلوريك hydrochloric، والنتريك nitric.

يتفاعل حمض الأسيتيك acetic acid بشكل غير كامل مع الماء ليشكل أيون الهيدرونيوم وهو، لذلك، حمض ضعيف. وبالعكس، فهو يذوب في أساس base مثل الايثيلين ثُنائي الأمين ethylenediamine، ويتفاعل بشكل تام مع المُذيب ولهذا فانه يسلك سلوكَ حمض قَوي.

يلاحظ ما يطلق عليه التأثير متعادل المُستوى leveling effect هذا أيضا عند الأُسس. تبدو جميع الأُسس تقريبا في حمض السلفوريك على أن لها نفس القُوة. وبما أن الخواص الحمضية للمذيب تتناقص حسب التسلسل حمض السلفوريك، حمض الأسيتيك، الفينول phenol، الماء، البيريدين pyridine والبوتيل أمين butylamine، والأُسس الذوابة فيها تصبح أضعف بشكل مترقي وتشتد الاختلافات بين الأُسس. وبحسب ترتيب تناقص القُوة، فالأُسس القوية ذات القيمة لأجل المُعايرات في الوسط اللاّمائي هي ميثوكسيد البوتاسيوم potassium methoxide، ميثوكسيد الصوديومsodium methoxide، ميثوكسيد الليثيوم lithium methoxide، وهيدروكسيد رباعي بوتيل الأمونيوم tetrabutylammonium hydroxide.

تكتسب العديد من المُركبات غير الذَوابة في الماء خواصاً حمضية أو أساسية معززة عندما تذاب في المُذيبات العضوية. لذلك يسمح اختيار المُذيب المُناسب بتعيين تنوع لمثل هذه المواد بواسطة المُعايرة في الوسط اللاّمائي. وأكثر من ذلك، ووفقاً للجزء من المُركب الفاعل فيزيولوجياً physiologically active، فانه كثيراً ما يمكن معايرة هذا الجزء بواسطة انتقاء مناسب للمذيب والمحلول المُعاير titrant. يمكن معايرة المُركبات النقية بشكل مباشر، ولكن غالباً ما يكون ضرورياً عزل المُكون ingredient الفعال في المُستحضرات الصيدلانية pharmaceutical preparations من السِواغات excipients المُتداخلة والحَملة carriers.

تتضمن أنماط types المُركبات التـي يمكن أن تعاير كأحماض هاليدات الأحماض acid halides، أنهيدريدات الأحماض acid anhydrides، أحماض الكربوكسيليك carboxylic acids، الأحماض الأمينية amino acids، الإينولات enols مثل الباربيتورات barbiturates والزانثينات xanthines، الايميدات imides، الفينولات phenols، البيرولات pyroles، والسلفونواميدات sulfonamides. وتتضمن أنماط المُركّبات التـي يمكن أن تعاير كأُسس الأميناتamins، المركبات متغايرة الحَلقاتhetrocyclic الحاوية على ـنتروجين، مركبات الأمونيوم الرباعي quarternary ammonium، الأملاح القلوية alkali salts للأحماض العضوية، الأملاح القلوية للأحماض غير العضوية inorganic acids، وبعض أملاح الأمينات. يمكن معايرة العديد من الأحماض الهالوجينية halogen acids في حمض الأسيتيك أو في أنهيدريد الأسيتيك acetic anhydride بعد إضافة أسيتات الزئبق mercuric acetate، التـي تنزع أيون الهاليد halide ion

بشكل معقد هاليد الزَئبق غير المُوئين unionized mercuric halide. في حالة هيدروكلوريدات الأُسس الضعيفة غير الحاوية على زمر قابلة للأستلة acetylatable groupings يمكن أيضا معايرتا في أنهيدريد الأسيتيك دون إضافة أسيتات الزئبق وباستعمال مشعر مثل خضرة المالاشيت malachite green أو البنفسجية المُتبلورة crystal violet. المُعايرات التـي تجرى بوجود زيادة من أنهيدريد الأسيتيك يجب أن تطّبق بحذر، مع ذلك، لأن أي تفاعل للأنهيدريد مع المادة المُعايرة يمكن أن يعطي نتائج منخفضة.

في معايرة المركبات الأساسية basic compound، عادة ما يستعمل محلول حجمي volumetric من حمض البيركلوريك perchloric acid في حمض الأسيتيك الثّلجي glacial acetic acid، مع أن حمض البيركلوريك في الديوكسان dioxin يمكن أن يكون مفيدا في حالات خاصة. في معايرة المُركبات الحمضية، كثيرا ما يستخدم محلول ميثوكسيد الليثيوم lithium methoxid في مذيب التولوين الميثانولي methanol-toluene. وإنه لمن المُناسب لأجل العديد من التطبيقات استعمال محلول من هيدروكسيد رباعي بوتيل أمونيوم tetrabutylammonium hydroxide في التولوين؛ ميثوكسيد الصوديوم sodium methoxide، الذي استعمل سابقا بشكل واسع، قد يؤدي في أغلب الأحيان إلى نشوء رسابات هلامية gelatinous تسبب بعض المشكلات.

بسبب تداخل ثُنائي أُكسيد الكربون، يجب أن تحمى مذيبات المُركبات الحَمضية من زيادة التعرض إلى الغلاف الجوي atmosphere بواسطة غطاء مناسب أو بواسطة غلاف جوي خامل أثناء المُعايرة. يجب أن يجرى تعيين الشاهد blank ويجب بشكل عام أن لا يزيد الحجم عن 0.01 مل من محلول المُعايرة بتركيز 0.1 مول/ل لكل 1 مل من المُذيب.

يمكن أن تحدد نقطة النهاية بصريا من خلال تبدل اللون، أو بمقياس الجهد potentiometrically. إذا استعمل مسرى كهربـي electrode مرجعي reference من الكالوميل calomel، إنه لمن المُفيد استبدال المَحلول المائي لكلوريد البوتاسيوم في جِسر الملح salt bridge مع محلول بيركلورات الليثيوم lithium perchlorate/ حمض الأسيتيك acetic acid TS لأجل المُعايرات في المُذيبات الحمضية، أو كلوريد البوتاسيوم في الميثانول لأجل المُعايرات في المُذيبات الأساسية. ويجب الإدراك على أن بعض المُشعرات في الاستعمال الشائع (البنفسجية المُتبلورة crystal violet، على سبيل المِثال) تعانـي من سلسلة من التبدلات اللونية، وعند تأسيس establishing طريقة للمعايرة في الوسط اللّامائي لأجل استعمال خاص، يجب توخي الحذر لضمان أن تبدل اللون المُعين كنقطة النهاية للمعايرة يتوافق مع القيمة العظمى: dE/dV (حيث أن E القوة المُحركة الكهربية electromotive force وV حجم محلول المُعايرة) في المُعايرة بمقياس الجِهد للمادة ذات العلاقة.

عند استعمال محاليل معايرة محضرة في مذيبات يمكن أن يكون لها معامل coefficient مرتفع نسبيا من التمدد expansion، على سبيل المِثال حمض الأسيتيك الثلجي، التولوين وغيرها، فيجب توخي الحَذَر لمُعاوضة compensant

اختلافات الحرارة التـي يمكن أن تكون موجودة بين زمن استعمال محلول المُعايرة وذلك الزمن الذي قُيس standardized فيه.

الإجراءات الموصى بها RECOMMENDED PROCEDURES

الطريقة Method A (لأجل الأسس وأملاحها)

يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة أو تذاب المادة المَفحوصة في حجم مناسب من حمض الأسيتيك الثّلجي glacial acetic acid R1، المُستعدل neutralized آنفا تجاه محلول البنفسجية المُتبلورة /حمض الأسيتيك crystal violet/acetic acid TS، يسخن ويبرد عند الضرورة. وبشكل اختياري يمكن تأسيس شاهد blank المُعايرة لأجل المُذيب والمُشعر indicator في طريقة تعيين determination منفَصلة. عندما تكون المادة ملح لحمض الهيدروكلوريك، يضاف 10 مل من محلول أسيتات الزئبق/حمض الأسيتيك mercuric acetate/acetic acid TS. عندما تحدد نقطة النهاية بصرياً عبر تبدل اللون، يضاف 2-3 قطرات من محلول البنفسجية المُتبلورة/حمض الأسيتيك TS، ويعاير بمحلول حمض البيركلوريك المُعين التركيز (مول/ل) حتـى تبدل ملائم للون المُشعِر. عندما يحدد مشعر مختلف في الأفرودة monograph، يجب أيضا أن يستعمل هذا المُشعر لأجل استِعدال محلول حمض الأسيتيك الثّلجي R1، ومحلول أسيتات الزئبق/حمض الأسيتيك TS، وتقييس standardization محلول المُعايرة titrant.

عندما تعين نقطة التكافؤ بمقياس الجهد potentiometrically، يحذف المُشعر ويتم إجراء كل من استعدال المحلول وتقييس محلول المُعايرة أيضا بمقياس الجهد. يستعمل مسرى كهربـائي electrode زجاجي وخلية كالوميل مشبعة saturated calomel cell (تحتوي على كلوريد البوتاسيوم (350 غ/ل) TS) كمسرى كهربـائي مرجعي. يجب أن يكون للوصلة بين مسرى الكالوميل الكهربـائي وسائل المُعايرة مقاومة كهربية منخفضة مناسبة ويجب أن يكون هناك انتقال أصغري للسائل من أحد الجوانب إلى الجانب الآخر. يمكن أن ينتج عدم استقرار خطير ما لم تكن الوصلة بين مقياس الجهد ونظام المسرى الكهربـائي متوافقة مع تعليمات المُصنعون.

عندما تختلف درجة الحرارة (t_2) التـي تجري فيها المُعايرة عن درجة الحرارة (t_1) التـي تم تقييس محلول المُعايرة فيها، يضاعف حجم محلول المُعايرة اللازم: $[1 + 0.001\ (t_1 - t_2)]$ وتحسب نتيجة المُقايسة assay من الحجم المُصحح.

الطريقة Method B (لأجل الأحماض)

إن كلاً من محلول المُعايرة والمُذيب والمُشعر المُستعمل (في الحالة التـي يتم فيها تحديد نقطة النهاية بصرياً) لأجل كل مادة، معين في الأفرودة.

يوقى المحلول ومحلول المُعايرة من ثنائي أكسيد الكربون الجوي خلال التعيين determination. يمكن أن يتم عمل

ذلك بشكل ملائم عبر استبدال النِتروجين الموجود أعلى سائل المُعايرة بالهواء.

تذاب المادة المَفحوصة في حجم مناسب من المُذيب المُستعدل آنفاً تجاه المُشعر، يسخن ويبرد إذا كان ذلك ضروريا، أو يحضر المحلول كما هو معين في الأفرودة. يعاير حتـى التبدل المُناسب للون المُشعِر. يجرى تعيين الشاهد وتجرى أية تصحيحات ضرورية. يقيس محلول المُعايرة باستعمال المُذيب نفسه والمُشعِر كما هو معين لأجل المادة.

عندما تؤسس established نقطة التكافؤ equivalence بِمقياس الجهد potentiometrically، يحذف المُشعِر وكذلك يجرى استعدال المحلول وتقييس محلول المُعايرة بِمقياس الجهد.

يستعمل مسرى كهربـي electrode زجاجي ومسرى كهربـي مرجعي reference electrode من الكالوميل المُشبع saturated calomel الذي تم فيه الاستبدال بمحلول كلوريد البوتاسيوم المائي aqueous potassium chloride (3.50 غ/ل) TS محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم في الميثانول R. يجب أن يكون للوصلة بين مسرى الكالوميل الكهربـي وسائل المُعايرة مقاومة كهربية electrical resistance منخفِضة ويجب أن يكون هناك انتقال أصغري للسائل من جهة إلى أُخرى. يمكن أن ينتج عدم استقرار خطير ما لم تكُن الوصلة بين مِقياس الجهد ونظام المَسرى الكهربـي مصنوعة بالتوافق مع تعليمات المُصنعون.

معايرة النِتريت NITRITE TITRATION

معايرة النِتريت هي طريقة معايرة تستعمل بشكل خاص لأجل مقايسة الأمينات الأروماتية aromatic amines الأولية.

يتركب الجِهاز المُستعمل عادة في إجراء القياس الكهربـي electrometric لأجل معايرة النِتريت من وِعاء معايرة مفتوح يحتوي على مسريين كهربيين من البلاتين platinum موصولين إلى دارة circuit مناسبة. يجب أن يكون للمسريين فرق كامن potential من 50-100 ميلي فولت. يجب أن تتضمن الدارة جهيزة device لأجل قياس التيار current مع حساسية من 0.1 -1 نانو أمبير، مزودة عادة بإبرة مشيرة indicating needle.

يجب أن يزود وعاء المُعايرة بِجهيزة ميكانيكية mechanical مناسبة أو محرك ملغناطيسي magnetic stirring، أو يمكن استعمال جريان لمرور النتروجين nitrogene من خلال المحلول لِمزج هذا المحلول. تعد المَساري الكهربية المَصنوعة من سلك بلاتين قطره 0.5 ملم وطوله 20 ملم مناسبة. وقبل كل استعمال، يجب أن تكون المَساري نظيفة بواسطة غطسها لعدة ثوان في محلول حمض النِتريك الغالي nitric acid TS (~1000 غ/ل)، الذي أُضيف إليه آنفاً قُرابة 1 ملغ/مل من كلوريد الحَديديك ferric chloride R، ومن ثم يتم شطفها بشكل كامل بالماء.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يوضع 20 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS و50 مل من الماء في وِعاء المُعايرة، تضاف

الكمية المُناسبة من مادة الاختبار والمادة المُحفزة catalyst، إذا أشير إلى ذلك، كما هو معين في الأفرودة ويحرك حتـى الذوبان؛ يبرد إلى قُرابة 15 م° ويعاير ببطء بمحلول نتريت الصوديوم sodium nitrite VS (0.1 مول/ل)، توضع ذروة السحاحة burette tip أسفل سطح المحلول. أثناء إضافة محلول المُعايرة، يحرك المحلول بشكل مستمر وبلطف، دون إحداث دوارة vortex للهواء تحت السطح، وتحفظ حرارة المحلول بدرجة حرارة قُرابة 15 م°.

عندما تصبح المُعايرة ضمن 1 مل من نقطة النهاية المُقدرة، يضاف محلول المُعايرة بأجزاء من 0.1 مل، وينتظر ما لا يقل عن 1 دقيقة قبل إضافة الأجزاء الأخرى بشكل متتابع. بداية، تنعطف deflects إبرة جهيزة القياس عند كل إضافة من الكاشف reagent ثم تعود إلى وضعها الأصلي. لا يلاحظ انعطاف عند الوصول إلى نقطة نهاية التعيين.

تَعيين الماء بطريقة كارل فيشَر

DETERMINATION OF WATER BY THE KARL FISCHER METHOD

يعتمد تعيين الماء بالقياس بالمُعايرة بطريقة كارل فيشر Karl Fischer على التفاعل الذي يحدث كميا بين الماء والكاشف المُكون من ثُنائي أُكسيد الكبريت sulfur dioxide واليود iodine في البيريدين اللامائي anhydrous pyridine والميثانول العادي. يجرى التفاعل في مذيب مناسب مثل الميثانول أو حمض الأسيتيك.

الكواشف والمحاليل المُستعملة في تعيين الماء بواسطة هذه الطريقة حساسة للماء ويجب اتخاذ الاحتياطات الكاملة للوقاية من التعرض للرطوبة الجَوية atmospheric moisture.

يكون وعاء المُعايرة مزوداً بمسريين كهربيين من البلاتين، وأنبوب لدخول الغاز gas inlet tube، إذا كان ذلك ضرورياً، والسدادة، التـي تأوي رأس السحاحة burette tip، وأنبوب مخرج vent tube محصن بالمُجفف desiccant. تدخل المادة المُراد معايرتا من خلال أنبوب الإدخال أو الساعد الجانبـي side arm، الذي يمكن أن يغلق بواسطة سدادة كتيمة للهواء airtight. يحصن محلول كاشف كارل فيشر TS من الضوء ويخزن في قارورة محشور في داخلها سحاحة أتوماتيكية automatic burette. يضخ الكاشف في السحاحة بالاستعانة بالمِنفاخ اليدوي، تتم الوقاية من الرطوبة الموجودة بواسطة ترتيب مناسب لأنابيب التجفيف. يجرى التحريك ملغناطيسياً أو بجريان للنتروجين الجاف المُناسب الذي يمر عبر المحلول أثناء المُعايرة.

تستحصل نقطة النهاية باستعمال دارة كهربية electrical circuit مركبة من مِقياس أمبير مِكروي microammeter، مسريين كهربيين من البلاتين platinum electrodes، وبطارية 1.5-V أو 2-V موصولة عبر مقاومة resistance متغيرة قُرابة Ω2000. تضبط المُقاومة بحيث تمر دارة أولية عبر المَسريين الكهربيين البلاتينيين المربوطين على التسلسل مع مِقياس الأمبير المِكروي. بعد كل إضافة للكاشف، ينعطف مؤشر مِقياس الأمبير المِكروي ولكنه سرعان ما يعود إلى وضعه الأصلي. في نهاية التفاعل يستحصل على انعطاف يدوم مدة 10-15 ثانية. وبالعكس، يمكن أيضاً أن يتم تعيين نقطة النهاية بواسطة طريقة مِقياس الفولط voltametric. يطبق فرق في الكمون من 30-50

ميلي فولط للمسريين الكهربيين البلاتينيين بحيث يخدمان كدارة مستقطبة polarizing current ثابتة ويعاير المحلول بالكاشف. يرصد فرق الجُهد (الكمون) potential difference بِمقياس الفولط المِكروي microvoltmeter. يتم الوصول إلى نقطة النهاية عندما يشير مقياس الفولط إلى نقصان ثابت للفولتاج voltage. في طريقة مِقياس الفولط يمكن أن يتم الحصول على نقطة النهاية أيضا بشكل بيانـي graphically بواسطة مرسمة plotting الفولطية مقابل versus الحجم من الكاشف، وبتحديد بداية التقطير في الكُمون potential.

الإجراءات الموصى بها RECOMMENDED PROCEDURES

المعايرة المباشرة Direct titration (الطريقة A)

يضاف قُرابة 20 مل من الميثانول منزوع الماء dehydrated methanol R، ما لم تعين طريقة أُخرى في الأُفرودة، إلى وِعاء المُعايرة ويعاير حتـى نقطة النهاية بِمحلول كاشف كارل فيشر TS. تنقل الكمية المُعينة من المادة بسرعة، الموزونة بِمضبوطية، إلى وعاء المُعايرة. يحرك مدة 1 دقيقة ويعاير ثانية حتـى نقطة النهاية بِمحلول كاشف كارل فيشر Karl Fischer reagent TS.

المعايرة الراجِعة Backtitration (الطريقة B)

يضاف قُرابة 10 مل من الميثانول منزوع الماء dehydrated methanol R، ما لم تعين طريقة أُخرى في الأُفرودة، إلى وِعاء المُعايرة ويعايرحتـى نقطة النهاية بِمحلول كاشف كارل فيشر TS. تنقل الكمية المُعينة من المادة بسرعة، الموزونة بِمضبوطية، إلى وعاء المُعايرة، ويتابع القياس المضبوط لكمية محلول كاشف كارل فيشر TS، بشكل كافٍ لإعطاء زيادة قُرابة 1 مل. يترك ليركد محصناً من الضوء مدة 1 دقيقة أو الوقت المُعين في الأُفرودة، ويحرك من وقت إلى آخر.

تعاير الزيادة من محلول كاشف كارل فيشر TS حتـى نقطة النهاية بالميثانول منزوع الماء R، الذي أضيفت إليه كمية معروفة بمضبوطية من الماء، التـي عادة ما تكافىء قُرابة 2.5 ملغ/مل.

تَعيين الميثوكسيل DETERMINATION OF METHOXYL

تتم مقايسة المُحتوى من زمر الميثوكسيل methoxy-groups في المادة العضوية بواسطة تفاعل المادة مع حمض الهيدرويوديك hydriodic acid؛ يتم تقطير distilled يوديد الميثيل methyl iodide الناتج في التفاعل، ويمتص في سائل ماص مناسب، ويعين مقداره بالقياس بالمُعايرة titrimetrically.

الجهاز Apparatus

يتكون الجِهاز من حوجلة flask غليان دائرية القعر بسعة 25 مل تكون محكمة الإغلاق بذراع جانبـي شعري،

بقطر 1 ملم، لتقديم مدخل جريان لثُنائي أُكسيد الكربون carbon dioxide. تكون الحَوجلة مزودة أيضاً بمكثف condenser، بارتفاع يقارب 25 سم وبقطر داخلي قُرابة 9 ملم. توضع فوق المُكثف جهيزة تنظيف غازات scrubber device مناسبة تحتوي على قُرابة 2 مل من الماء. يضاف إلى منظف الغازات 5 مل من محلول طرطرات الصوديوم الأنتيمونية antimony sodium tartarate (50 غ/ل) TS. ينتهي المخرج من منظف الغازات في أنبوب ينغمس تحت سطح السائل الماص في أول جهازي الاستقبال الموصولين على التسلسل. لأجل ملائمة أكبر في الاستعمال والتـنظيف، توصل أجزاء منفصلة من الجِهاز بوسائل من الزجاج المخروطي المُصنفر أو من المَفاصل الكُروية.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

توضع كمية من المادة المُختبرة، موزونة بمضبوطية، كما هو معين في الأفرودة، في حوجلة غليان مع كُرات غليان. يضاف 2.5 مل من الفينول المَصهور melted phenol R و5 مل من محلول حمض الهيدرويوديك (~970 غ/ل) TS، وتوصل الحَوجلة إلى المُكثف. يضاف محلول أسيتات البوتاسيوم TS إلى جِهازي الاستقبال، وقُرابة 6 مل إلى الأول منهما وقُرابة 4 مل إلى الثانـي، والى كل جهاز استقبال تضاف 6 قطرات من البروم R. يمرر جريان بطيء متجانس من ثُنائي أُكسيد الكربون R من خلال الذراع الجانبـي الشعري لحوجلة الغليان، ويسخن السائل بلُطف بمِلهب مِكرونـي مردى (قميص تسخين مكرونـي) mantled microburner أو بوساطة جهيزة مناسبة أُخرى، في مثل هذه السرعة ترتفع أبخرة السائل الغالي إلى أعلى نصف مسافة المُكثف. لأجل أكثر المواد تكون 30 دقيقة كافية لإتمام التفاعل ولتمتد إلى خارج الجهاز. تغسل محتويات كل من جِهازي الاستقبال إلى داخل حوجلة مخروطية سعة 250 مل تحتوي على 5 مل من محلول أسيتات الصوديوم (150 غ/ل) TS.

يضبط حجم السائل إلى ما يقارب 125 مل، وتضاف قطرات من محلول حمض الفورميك (الفورميك) (~1080 غ/ل) TS. تدار الحوجلة حتـى يتلاشى اللون العائد إلى البروم، ومن ثم تضاف 12 قطرة من محلول حمض الفورميك (~1080 غ/ل) TS، وتسد الحَوجلة ويمزج المُحتوى بشكل كامل ليتم إزالة أي بقية من البروم الحر المُتضمن البخار فوق السائل، ويترك المحلول ليركد مدة 1-2 دقيقة؛ يضاف 1 غ من يوديد البوتاسيوم R و5 مل من محلول حمض السلفوريك (100 غ/ل) TS، ويعاير اليود المُتحِرر بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS بوجود محلول النشا TS كمشعِر. تكرر العملية دون المادة المُختبرة، ويطرح حجم محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS المُستعمل من الحجم المُستهلك في تعيين الميثوكسيل.

كل 1 مل من محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS يكافئ 0.5172 ملغ من الميثوكسيل (CH_3O).

تَعيين النِتروجين DETERMINATION OF NITROGEN

الإجراءات الموصى بها RECOMMENDED PROCEDURES

الإجراء لأجل التَعيين الكِبروي Procedure for macrodetermination (الطريقة A)

يوضع المقدار من مادة الاختبار المعينة في الأُفرودة في حوجلة طويلة العنق سعة 200 مل، يضاف 1 غ من مزيج مركب من 10 أجزاء من سلفات البوتاسيوم R أو سلفات الصوديوم اللامائية R وجزء واحد من سلفات النحاس copper (II) sulfate R، يتبع ذلك إضافة محلول حمض السلفوريك الخالي من النِتروجين (~1760 غ/ل) nitrogen-free sulfuric acid TS باستعمال الكميات من المادة ومن حمض السلفوريك المُعين في الأُفرودة. يسخن المَزيج على لَهب صغير حتـى يتم الحُصول على محلول صافٍ أخضر اللون ويغلى بلطف مدة 30 دقيقة أخرى ما لم يعين بطريقة أُخرى في الأُفرودة؛ يجب إتباع الاحتياطات لوقاية الجزء العلوي من الحوجلة من التسخين الزائد. يبرد، ويخفف إلى 75-85 مل بالماء، باتباع احتياطات مناسبة، وتضاف قطعة من الزنك المُحبحب granulated zinc R ومحلول مكون من 15 غ هيدروكسيد الصوديوم R و2 غ من ثيوسلفات الصوديوم R في 25 مل من الماء. يجب أن تتم زيادة كمية هيدروكسيد الصوديوم، إذا كان ذلك ضروريا، لِضمان أن يكون المزيج، قبل التقطير، شديد القلوية. توصل الحوجلة فورا إلى جهاز تقطير، تمزج المُحتويات، تقطر الأمونيا المُتحررة إلى داخل 16 مل من محلول حمض البوريك boric acid TS (50 غ/ل)، ويعاير بِمحلول حمض السلفوريك (0.005 مول/ل) VS بوجود محلول حمرة الميثيل/الإيثانول TS كمشعِر. تكرر العملية دون المادة المُراد اختبارها؛ الفرق بين المُعايرتين يمثل الأمونيا المُتحررة من المادة المُراد اختبارها. كل 1 مل من محلول حمض السلفوريك (0.05 مول/ل) VS يكافىء 1.401 ملغ من N.

الإجراء لأجل التَعيين المِكروي Procedure for microdetermination (الطريقة B)

يوضع المقدار من مادة الاختبار المُعين في الأُفرودة في أنبوب هضم مناسب، تضاف 3 قطرات من محلول سلفات النحاس copper (II) sulfate (190 غ/ل) TS، و1 مل من محلول حمض السلفوريك الخالي من النِتروجين (~1760 غ/ل) TS ويغلى بلطف مدة 10 دقائق؛ يبرد؛ ويضاف 1 غ من سلفات الصوديوم اللامائية R و10 ملغ من السيلينيوم selenium R، يغلى بلطف مدة 1 ساعة ويبرد. تنقل المُحتويات من أنبوب الهضم digestion tube إلى (أو يوصل إلى) جهاز التقطير المِكروي microdistillation للأمونيا، يضاف 6 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (~400 غ/ل) TS ويمرر الجريان عبر الحَوجلة؛ يقطّر مدة 7 دقائق، تجمع القُطارة في مزيج من 5 مل محلول حمض البوريك TS (50 غ/ل)، 5 مل من الماء، وقطرة من محلول حمرة الميثيل/كلوريد الميثيلثينيوم TS methylthionium ويعاير بِمحلول حمض الهيدروكلوريك (0.015 مول/ل) VS. تكرر العملية دون المادة المُراد اختبارها؛ يمثل الفرق بين المُعايرتين الأمونيا المُتحررة من المادة المُراد اختبارها. كل 1 مل من محلول حمض السلفوريك (0.015 مول/ل) VS يكافىء

0.210 ملغ من N.

تَعيين قيمة اليود DETERMINATION OF IODINE VALUE

قيمة اليود من المادة هي الوزن من الهالوجينات المُعبر عنها باليود المُمتص من قبل 100 جزء من وزن المادة. يجب أن تكون كمية المادة المُستعملة في التعيين، بحيث لا تمتص 70% على الأقل من اليود المُضاف، كما هو مشروط في الإجراء المُوصى به. ما لم تعين طريقة أُخرى في الأفرودة، يجب أن تستعمل الكمية من المادة الموصى باستعمالها في الجدول التالي لأجل التعيين، اعتماداً على قيمة اليود المُتوقعة:

قيمة اليود Iodine value	*كمية المادة مقدرة بالغرام*
أقل من 20	1.0
60 - 20	0.25 - 0.5
100 - 60	0.15 - 0.25
أكثر من 100	0.15 - 0.10

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

توضع كمية من مادة الاختبار، موزونة بمضبوطية، كما هو معين في الأفرودة، في حوجلة جافة مزودة بسدادة ذات سعة من 300 مل إلى 500 مل، ويضاف 15 مل من رباعي كلوريد الكربون carbon R tetrachloride وتذاب. يضاف 25 مل من محلول بروميد اليود iodine bromide TS، ترج الحَوجلة بلطف، وتحفظ في الظلام مدة 30 دقيقة، ما لم تعين طريقة أُخرى في الأفرودة. يضاف 20 مل من محلول يوديد البوتاسيوم (80 غ/ل) TS و150 مل من الماء، وبينما تخض محتويات الحَوجلة، يعاير بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS، يضاف محلول النشا TS كمشعر في نهاية المُعايرة. يسجل عدد الميلي لترات المُتطلبة (*a*). وبالوقت نفسه تجرى العملية بالأسلوب نفسه تماماً، ولكن دون المادة المُراد اختبارها، ويسجل عدد ميلي لترات محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1مول/ل) VS المُتطلبة (*b*). تحسب قيمة اليود من الصيغة التالية:

$$\text{قيمة اليود} = \frac{(b - a) \times 0.01269 \times 100}{\text{وزن المادة (بالغرام)}}$$

تَعيين البيروكسيدات في الزيوت الثابتة

DETERMINATION OF PEROXIDES IN FIXED OILS

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

تذاب الكمية من مادة الاختبار كما هي معينة في الأفرودة، عادة ما تكون قُرابة 3 غ، موزونة بمضبوطية، في 15

مل من الكلوروفورم R و30 مل من حمض الأسيتيك الثلجي R في حوجلة بحجم 250 مل ذات سدادة زجاجية. يضاف 1 مل من محلول طازج التحضير مكون من 1.3 غ من يوديد البوتاسيوم R في 1 مل من الماء، تسد الحَوجلة، ويمزج بواسطة جريان دوامي التفافي لطيف وتترك جانباً في الظلام مدة 3 دقائق. يضاف 100 مل من الماء، يخض، ويعاير بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.01 مول/ل) VS، بوجود محلول النشا TS كمشعِر. تكرر العملية دون وجود المادة المُراد اختبارها ويحسب الفرق بين المُعايرتين، القيمة الحَدية معينة في الأفرودة.

تَعيين قيمة التَصبن DETERMINATION OF SAPONIFICATION VALUE

قيمة التصبن هي عدد ميلي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لاستعدال الأحماض الدهنية fatty acids الناتجة عن الحَلمهة hydrolysis الكاملة لمقدار 1 غ من المادة.

في الإجراء المَوصوف، يفَضل استعمال سحاحة بحجم 50 مل لأجل المُعايرة، كما في معايرة الشاهد blank يكون حجم محلول حمض الهيدروكلوريك (0.5 مول/ل) VS المُستعمل 35.5 مل تماما عندما يكون تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم الإيثانولي هو 40 غ/ل بالضبط.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يوضع قُرابة 2 غ من مادة الاختبار، موزونة بمضبوطية، أو الكمية المُعينة في الأفرودة، في حوجلة بسعة قُرابة 200 مل، يضاف 25 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم/الإيثانول، TS1 يوصل المُكثف الرجوعي (العكوس) reflux condenser، ويسخن في حمام مائي غالٍ مدة 30 دقيقة، أو المدة المُعينة في الأفرودة، تحرك محتويات الحوجلة بالدوران بشكل متواتر؛ ويضاف 1 مل من محلول الفينول فتالئين/إيثانول TS فوراً وتعاير زيادة القلوي بمحلول حمض الهيدروكلوريك (0.5 مول/ل) VS. يسجل عدد ميلي لترات محلول حمض الهيدروكلوريك (0.5 مول/ل) VS المُستهلك لمُعايرة العينة sample (a). تكرر العملية دون المادة المُراد اختبارها ويسجل عدد ميلي لترات محلول حمض الهيدروكلوريك (0.5 مول/ل) VS المُستهلك لأجل الاستعدال (b). تحسب قيمة التصبن من الصيغة formula التالية:

$$\text{قيمة التصبن} = \frac{(b - a) \times 0.02805 \times 1000}{\text{وزن المادة (بالغرام)}}$$

تَعيين المادة غير القابلة للتَصبن

DETERMINATION OF UNSAPONIFIABLE MATTER

يشير مصطلح term "المواد غير القابلة للتصبن unsaponifiable matter" إلى تلك المواد الموجودة في الزيوت أو الدهون التـي لا تتصبن بهيدروكسيدات القلويات alkali hydroxides والقابلة للاستخلاص بالأثير ether.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

توضع كمية من مادة الاختبار، موزونة بمضبوطية، كما هي معينة في الأفرودة، في حوجلة مزودة بمكثف رجوعي (عكوس) وتغلى في حمام مائي مدة 1 ساعة مع 25 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم/الإيثانول (0.5 مول/ل) VS، بتحريك دوراني متواتر للمحتويات. تغسل محتويات الحَوجلة إلى داخل وعاء فصل باستعمال 50 مل من الماء، وبينما يكون السائل دافئاً قليلاً، يستخلص بالخض العنيف بوساطة 3 كميات متتابعة، كل منها 50 مل، من الأثير R، تغسل الحوجلة بالكمية الأولى من الأثير R (تحذير: يجب أن يكون الأثير خالٍ من البيروكسيدات). يجب اتباع الحيطة بشكل متواتر وبعناية لتحرير الضغط الذي يمكن أن يتشكل في وعاء الفصل separator. تضم المحاليل الأثيرية في وعاء فصل آخر يحتوي على 20 مل من الماء. (إذا كانت المحاليل الأثيرية محتوية على مادة صلبة معلقة، ترشح إلى وعاء الفصل عبر ورق ترشيح خالٍ من الدهن fat ويغسل ورق الترشيح بالأثير R). يحرك وعاء الفصل بالدوران اللطيف لبضع دقائق دون الرج العنيف، يترك السائلان لينفصلا، ويتم التخلص من الطبقة المائية. يغسل المحلول الأثيري بالرج العنيف بكميتين متتابعتين من الماء، كل منهما 20 مل؛ ثم يعالج ثلاث مرات بمقدار 20 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.5 مول/ل) VS (ملاحظة: كاشف مائي)، يرج بعنف بين الفينة والأخرى ويغسل بمقدار 20 مل من الماء بعد كل معالجة. أخيراً يغسل بكميات متتابعة من الماء، كل منها 20 مل، حتى تصبح الطبقة المائية غير قلوية على محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS. تنقل الخُلاصة الأثيرية إلى حوجلة موزونة، يغسل وعاء الفصل بالأثير R؛ يقطر الأثير مع اتباع الاحتياطات ويضاف مقدار 3 مل من الأسيتون R.

يزال المُذيب بمساعدة تيار خفيف من الهواء بشكل كامل من الحوجلة، التي يفضل أن تمسك بشكل مائل وتحرك بالدوران، تغمس بشكل كامل تقريباً، في حمام مائي بدرجة حرارة قُرابة 60 م°. يجفف إلى الوزن الثابت بدرجة حرارة لا تزيد عن 80 م° وتذاب محتويات الحوجلة في 10 مل من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS، المُستعدل مسبقاً بوجود محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS. يعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات carbonate-free sodium hydroxide (0.1 مول/ل) VS، باستعمال محلول الفينول فثالئين/ الإيثانول TS كمشعر. إذا كان مقدار محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.1 مول/ل) VS المُستهلك لا يزيد عن 0.2 مل، يكون المقدار الموزون الواجب أخذه كما المادة غير القابلة للتصبن. تحسب المادة غير القابلة للتصبن على شكل نسبة مئوية من الزيت أو الدهن. إذا كان مقدار محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.1 مول/ل) VS المُستهلك يزيد عن 0.2 مل، لا يمكن أن يؤخذ المقدار من المادة كما في المادة غير القابلة للتصبن ويجب أن يعاد الاختبار.

تَعيين قيمة الحمض DETERMINATION OF ACID VALUE

قيمة الحمض هي عدد ميلي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم المُتطلب لاستعدال الحمض الحر في 1 غرام من المادة.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

يوزن بمضبوطية قُرابة 10 غ من المادة، أو الكمية المُعينة في الأفرودة، في حوجلة سعة 250 مل، ويضاف 50 مل من مزيج من حجوم متساوية من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS والأثير R، الذي تم استعداله بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1 مول/ل) VS بعد إضافة 1 مل من محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS. يسخن، إذا كان ذلك ضرورياً، حتـى تذوب المادة بشكل كامل، يبرد؛ يعاير محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1 مول/ل) VS، مع خض محتويات الحَوجلة بشكل مستمر حتـى يتم الحصول على لون قُرنفلي، الذي يبقى ثابتاً مدة 15 ثانية. يسجل عدد الميلي لترات المُستهلكة (a). تحسب قيمة الحمض من الصيغة التالية:

$$\text{قيمة الحمض} = \frac{\alpha \times 0.00561 \times 1000}{\text{وزن المادة (بالغرام)}}$$

BIOLOGICAL METHODS الطُرق البيولوجية

المقايسة المِكروبيولوجية للمضادات الحيوية

MICROBIOLOGICAL ASSAY OF ANTIBIOTICS

يعبر عن فاعلية (نشاط) المنتج المُضاد الحيوي على شكل نسبة بين الجرعة التـي تثبط نمو مِكروب microorganism حساس مناسب إلى الجرعة من المِعيار البيولوجي الدولي International Biological Standard، المُستحضر المرجعي البيولوجي الدولي International Biological Reference Preparation، أو المادة المرجعية الكيميائية الدولية International Chemical Reference Substance لذلك المُضاد الحيوي الذي ينتج تثبيطاً inhibition مشابهاً. يمكن أيضا إلى حد بعيد استخدام مواد مرجعية ثانوية موثوقة المَصدوقية validated في المُقايسة assay. لتطبيق المُقايسة يقارن بين تثبيط نمو المِكروبات المُنتجة بواسطة تراكيز معلومة من المادة المرجعية وتلك المُنتجة بواسطة التخفيفات dilutions المُقاسة لمادة الاختبار. يمكن قياس هذه الاستجابة بواسطة طريقة الانتشار، كما هو موصوف أدناه، أو في المُستنبت السائل بطريقة قياس العكر turbidimetric.

الوحدة الدولية International Unit هي النشاط النوعي المُتضمن في ذلك المقدار (وزن) من المِعيار البيولوجي الدولي International Biological Standard ذي العلاقة أو المستحضر المرجعي البيولوجي الدولي International Biological Reference Preparation كالذي يستعمل منذ زمن من قبل لجنة خبراء منظمة الصحة العالمية WHO للتقييس البيولوجي Biological Standardization للإشارة إلى أن الكمية هي مكافئة بالضبط للوحدة المقبولة لأجل الاستعمال الدولي. في بعض الحالات، وبسبب خواص المادة، يعانـى من صعوبات في الوزن بمضبوطية كافية لمقادير صغيرة من المِعيار البيولوجي الدولي ذي العلاقة أو من المستحضر المرجعي البيولوجي الدولي، تعرف الوحدة الدولية على أساس المحتويات الإجمالية من المادة الموجودة في الأمبولة ampoule الفيال vial. عندئذ يعين عدد محدد من الوحدات الدولية للمحتويات الإجمالية للأمبولة أو للفيال؛ هذه المادة يجب أن تعزل بعناية ِبمذيب ملائم ويجب أن يكون الحجم النهائي من المحلول مصححا بمضبوطية.

المواد المرجعية الكيميائية العالمية ليس لها وحدات محددة من النشاط البيولوجي. يعبر عن فاعلية هذه المُنتجات التـي تطلب لها المُقايسات البيولوجية في مثل هذه الظروف بتعبير الوزن المكافئ من المادة النقية.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

تستعمل أطباق بتري Petri dishes أو صوانـي مستطيلة الشكل مملوءة إلى عمق 3-4 ملم، إذا لم يوصى بطريقة أخرى في الأفرودة، ِبمستنبت الزرع culture medium المُلقح مسبقاً بلقيحة inoculum مناسبة من كائن حي

الاختبار الحساس كما هو موصوف أدناه. يمكن أن يكون غراء الآغار agar المغذي مركباً من طبقتين منفصلتين تكون الطبقة العلوية منهما فقط ملقحة inoculated. يجب أن يتم انتقاء تركيز اللّقيحة بحيث يتم الحصول على مناطق تثبيط أكثر حدة واستجابة للجرعة dose مناسبة بتراكيز مختلفة من المعياري. عندما تستعمل اللقيحة المُحضرة كما هو موصوف أدناه، عادة ما يكون المُستنبت المُلقح الحاوي على 1 مل من اللقيحة في كل 100 مل من مستنبت الزرع مناسباً. عندما تكون اللقيحة مكونه من مستعلق من كائن حي انباتـي vegetative، يجب أن تكون حرارة مستنبت آغار مولتين molten agar medium لا تزيد عن 48 - 50 م° في زمن التلقيح inoculation. يجب أن يتم انتقاء أطباق وصوانـي مسطحة القعر flat bottoms بشكل خاص. خلال مرحلة الإملاء يجب أن توضع على سطح أفقي مسطح وذلك لضمان تجانس ثخانة طبقة المُستنبت. مع بعض كائنات الاختبار الحية، يمكن أن يتم تحسين الإجراء إذا تركت الصفائح المُلقحة لتجف مدة 30 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة قبل الاستعمال، أو تبرد إلى الدرجة 4 م° لعدة ساعات.

لأجل تطبيق محلول الاختبار، توضع اسطوانات صغيرة عقيمة sterile ذات حجم متجانس، بارتفاع يقارب 10 ملم وبقطر داخلي يقارب 5 ملم، مصنوعة من مادة مناسبة مثل الزجاج، الخَزف، أو الفولاذ المُقاوم للصدأ stainless steel، على سطح من المُستنبت المُلقح. بدلاً عن الاسطوانات، يمكن ثقب تجاويف بقطر 8 - 10 ملم في الوسط بمثقاب معقم مسبقاً. يمكن استعمال طُرق أُخرى لتطبيق محلول الاختبار. يجب أن يكون الترتيب على الصفيحة بحيث يتم تجنب تراكب المناطق.

تحضر محاليل المادة المَرجعية من تركيز معروف والمحاليل المُخففة (التخفيفات) المُوافقة من مادة الاختبار، المُفترض أن تكون بالتركيز التقريبـي نفسه، في دارئة عقيمة ذات قيمة باهاء مناسبة. بغية تقييم مصدوقية المُقايسة يجب استعمال ثلاث جرعات على الأقل مع عدد مساوٍ من جرعات المادة المُختبرة لها النشاط نفسه المُفترض كمحاليل المادة المرجعية. يجب أن تكون مستويات الجرعات المستخدمة بشكل متوالية هندسية، على سبيل المثال، بتحضير سلسلة من التخفيفات بنسبة 1:2. حالما تكون العلاقة بين لوغاريتم logarithm تركيز المُضاد الحيوي وقطر منطقة تثبيط المضاد الحيوي ذات خطوط مستقيمة (خطية) rectilinear تقريباً في النظام المُستعمل، فيمكن إجراء المُقايسات الروتينية باستخدام تركيزين اثنين من المادة المَرجعية وتركيزين اثنين من مادة الاختبار. وحيثما تعطي الأفرودة تعليمات للتحضيرة البدئية لمحلول المادة، عندئذٍ، يخفف هذا المحلول،إذا كان ذلك ضرورياً، بمحلول الدارئة العقيمة المناسب.

يفضل أن ترتب محاليل المادة المرجعية ومادة الاختبار بشكل مربع لاتينـي Latin square عندما تستخدم صوانـي مستطيلة الشكل. عندما تستعمل أطباق بتري، ترتب المحاليل على كل طبق بحيث توضع محاليل المادة المرجعية ومحاليل مادة الاختبار بالتناوب حول الطبق وتوضع بظروف مماثلة بحيث لا تكون التراكيز الأعلى للمادة المرجعية ولمادة الاختبار موضوعة بشكل متجاور. توضع المحاليل في الاسطوانات أو التجاويف باستعمال ممص pipette يعطي حجماً متجانساً من السائل. عندما تستعمل التجاويف يجب أن يكون الحجم المُستخدم كافياً لملئها بشكل كامل تقريباً.

تحضن الأطباق في درجة حرارة مناسبة، يجب أن تكون الحرارة المُنتقاة مضبوطة على درجة حرارة ±1.5 م°، مدة ما يقارب 16 ساعة، وتقاس أقطار وباحات مناطق التثبيط الناتجة باستخدام تراكيز مختلفة من المِعياري ومن مادة الاختبار، ويفضل أن يكون القياس إلى أقرب 0.1 ملم من حجم المنطقة الفعلي، باستخدام جهيزة قياس مناسبة. من النتائج، تحسب فاعلية مادة الاختبار. دونت في الجدول أدناه مقالات مناسبة حول إحصائيات المُقايسات البيولوجية bioassays.

شروط مقايسة المُضادات الحيوية الفردية وكائنات الاختبار الحية المُناسبة معطاة في الأفرودات. يمكن أن يكون اختيار الذرية strain الملائمة لكائن حي الاختبار حاسماً لأجل المُقايسة. لأجل المراجعة السهلة، تظهر في (الجدول 4) أمثلة عن كائنات اختبار حية مناسبة لأجل عدد من المُضادات الحيوية. تكون تسميات designations ذراري الاختبار وفق التالي:

- NCTC – التجمع الوطنـي لأنماط المُستنبتات، مخبر الصحة العامة المركزي، كولينديال Colindale، لندن، إنكلترا.
- NCYC – التجمع الوطنـي لمستنبتات الخمائر Yeast، منشأة بحوث صناعة التخمير Brewing، نوتفيلد Nutfield، ردهيل Redhill، سور Surrey إنكلترا
- ATCC – التجمع الأمريكي لأنماط المُستنبتات، روكفيل Rockville، ميريلاند Maryland 20852، الولايات المُتحدة الأمريكية

يمكن استعمال ذراري مناسبة أُخرى. يمكن الحصول على معلومات إضافية فيما يتعلق بمصادر الذراري المُناسبة من المواد البيولوجية، منظمة الصحة العالمية، جنيف، سويسرا.

دقة المقايسة Precision of the assay

لتعيين فيما إذا كانت المادة تلبـي المُتطلبات لأجل الفاعلية المُعينة في الأفرودة أم لا، يجب أن تعاد المُقايسة، إذا كان ذلك ضرورياً، حتـى يتم إحراز الدقة المطلوبة. هذه الدقّة هي بشكل تكون فيها الحدود المعتمدة fiducial limits (P = 0.95) لمتوسط الفاعلية المُقَدرة، والمعبر عها كنسبة مئوية من متوسط الفاعلية المُقدرة، ضمن المجال المطلوب المُعطى في الأفرودات الفردية.

حساب النتائج Calculation of results

تحتوي المقالات التالية على الطُرق المُناسبة التـي يمكن أن تستعمل لإجراء التقييم الإحصائي للمقايسة المكروبيولوجية للمضادات الحيوية:

1. *Specification for the quality control of pharmaceutical publications (Second edition of International Pharmacopoeia)*, Geneva, World Health Organization, 1967, Appendix 45: Biological assays and

tests.

2. C. I. BLISS: *Statistics of bioassay*, New York, Academic Press, 1952.

3. C. I. BLISS*: Statistics in biology*, vol. I, New York, McGraw Hill, 1967

4. C. I. BLISS: *Statistics in biology*, vol. II, New York, McGraw Hill, 1970

5. D. J. FINNEY: *Statistical methods in biological assays*, London, Griffin, 1964.

6. W. HEWITT: *Microbiological assay*, New York, Academic Press, 1977.

7. J. PHILLIPPE: *Les methods statistique en pharmacie et en chimie*, Paris, Masson, 1967.

الطرق المُطبقة للتقييم الإحصائي للمقايسة المِكروبيولوجية للمضادات الحيوية موصوفة في العديد من دساتير الأدوية الوطنية والإقليمية.

الجدول 4. كائنات الاختبار الحية وشروط مقايسة المُضادات الحيوية الفردية

المُضاد الحيوي Antibiotic	كائن حي الاختبار Test organism	المُستنبت؛ الباهاء النهائية	دارئة الفُسفات، العقيمة، الباهاء[a]، TS	التركيز (الوزن أو الوحدات الدولية في كل 1 مل)[b]	درجة حرارة الحَضن (م°)
الباسيتراسين Bacitracin	*المُكيرة الصفراء* Micrococcus luteus NCTC 7743; ATCC 10240	Cm1؛ 7.1-7.0	7.0	4-1 وحدة دولية IU	37-35
	المُكيرة الصفراء NCTC 7743; ATCC 10240	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	4-1 وحدة دولية IU	31-30
السيفالكسين Cefalexin	*العنقودية الذهبية* *Staphylococcus aureus* NCTC 6571; ATCC 9144	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	40-10 مكرو غرام	35-32
	العنقودية الذهبية ATCC 6538-P	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	40-10 مكرو غرام	35-32
السيفالوتين Cefalotin	*العنقودية الذهبية* NCTC 6571؛ ATCC 9144	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	2 -0.5 وحدة دولية IU	35-32
	العنقودية الذهبية ATCC 6538-P	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	2-0.5 وحدة دولية IU	35-32
الكلورتتراسكلين Chlortetracycline	*العصوية البومبلية* *Bacillus pumilus* NCTC 8241؛ ATCC 14884	Cm1؛ 6.6-6.5	4.5	20-2 وحدة دولية IU	39-37

المُضاد الحيوي Antibiotic	كائن حي الاختبار Test organism	المُستنبت؛ الباهاء النهائية	دارئة الفُسفات، العقيمة، الباهاء[a]، TS	التركيز (الوزن أو الوحدات الدولية في كل 1 مل)[b]	درجة حرارة الحَضن (م°)
	العصوية الشمعية *Bacillus cereus* ATCC 11778	Cm1؛ 6.0-5.9	4.5	0.2-0.05 وحدة دولية IU	33-30
الكلوكساسيلّين Cloxacillin	*العصوية الرقيقة* *Bacillus subtilis* NCTC 8236؛ ATCC 11774	Cm1؛ 6.6-6.5	7.0	20-5 مكرو غرام	39-37
	العنقودية الذهبية ATCC 6538-P	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	8-2 مكرو غرام	35-32
ديكلوكساسلين Dicloxacillin	*العنقودية الذهبية* NCTC 6571؛ ATCC 9144	Cm1؛ 6.6	6.0	10-2.5 مكرو غرام	39-37
	العنقودية الذهبية ATCC 6538-P	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	8-2 مكرو غرام	35-32
الاريثروميسين Erythromycin	*العصوية البومِيلية* NCTC 8241؛ ATCC 14884	Cm1؛ 8.1-8.0	8.0	25-5 وحدة دولية IU	39-37
	المُكيرة الصفراء ATCC 9341	Cm1؛ 8.1-8.0	8.0	1.5-0.5 وحدة دولية IU	37-35
النيوميسين Neomycin	*العصوية البومِيلية* NCTC 8241؛ ATCC 14884	Cm1؛ 8.1-8.0	8.0	14-2 وحدة دولية	39-37
	العنقودية الذهبية ATCC 29737	Cm1؛ 8.0-7.8	8.0	20-2 وحدة دولية	37-35
	العنقودية البشروية Staphylococcus epidermidis ATCC12228	Cm1؛ 8.1-8.0	8.0	2.05 وحدة دولية	37-35
النوفوبيوسين Novobiocin	*العصوية الرقيقة* NCTC 10315؛	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	5-1 وحدة دولية	33-30
	المُكيرة الصفراء ATCC 9341	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	50-10 وحدة دولية	35-30
النستاتين Nystatin	*السكيراء الخميرية* *Saccharomyces cervisia* NCYC 87؛ ATCC 9763	Cm3؛ 6.2-6.0	*c* -	300-25 وحدة دولية	37-35

المُضاد الحيوي Antibiotic	كائن حي الاختبار Test organism	المُستنبت؛ الباهاء النهائية	دارئة الفُسفات، العقيمة، الباهاء[a]، TS	التركيز (الوزن أو الوحدات الدولية في كل 1 مل)[b]	درجة حرارة الحَضن (م°)
الأُكْساسِلّين Oxacillin	*العصوية الرقيقة* NCTC 8236؛ ATCC 11774	Cm1؛ 6.6-6.5	7.0	10-2.5 مكروغرام	39-37
	العنقودية الذهبية ATCC 6538-P	Cm1؛ 6.6-6.5	6.0	8-2 مكروغرام	35-32
أوكْسي تتراسيكلين Oxytetracycline	*العصوية البوميلية* NCTC 8241؛ ATCC 14884	Cm1؛ 6.6-6.5	4.5	20-2 وحدة دولية	39-37
	العصوية الشمعية ATCC 11778	Cm1؛ 6.0-5.9	4.5	2-0.5 وحدة دولية	33-30
البوليميكسين Polymyxin B	*البوردتيلية المُنتنة للقصبات* *Bordetella bronchiseptica* NCTC 8344؛ ATCC 4617	Cm2؛ 7.3-7.2	6.0، TS3	100-20 وحدة دولية	37-35
	البوردتيلية المُنتنة للقصبات NCTC 8344؛ ATCC 4617	Cm2؛ 7.3-7.2	7.2	200-50 وحدة دولية	37-35
	الايشيريكية القولونية *Escherichia coli* ATCC 10536	Cm1؛ 6.6-6.5	7.2	100-5 دولية	37-35
الستربتوميسين Streptomycin	*العصوية الرقيقة* NCTC 8236؛ ATCC 11774	Cm1؛ 8.0-7.9	8.0	20-5ة دولية	39-37
	العصوية الرقيقة ATCC 6633	Cm1؛ 8.1-8.0	8.0	15-3 وحدة دولية	37-35
التتراسِكلين Tetracycline	*العصوية البوميلية* NCTC 8241؛ ATCC 14884	Cm1؛ 6.6-6.5	4.5	20-2 وحدة دولية	39-37
	العصوية الشمعية ATCC 11778	Cm1؛ 6.0-5.9	4.5	2-0.5 وحدة دولية	33-30

a دارئة الفُسفات، عقيمة ذات باهاء مناسب. يمكن أن تستعمل الدوارئ المُسماة على شكل TS,TS1 أو TS2.
b المجال الذي يمكن أن توجد فيه تراكيز مناسبة
c يتم تحضير محلول المادة المرجعية والتخفيف الموافق لمادة الاختبار كما هو موصوف في الأفرودة بمساعدة ثُنائي ميثيل فورماميد dimethylformamide R ودارئة فوسفات، عقيمة، الباهاء TS3 6.0.

المستنبتات Culture media

إن صِيغ المستنبتات (Cm) العائدة (للجدول 4) موصوفة في "قائمة الكواشف، محاليل الاختبار والمحاليل الحجمية List of reagents, test solutions and volumetric solutions" (انظر الصفحة 167). يضبط الباهاء النهائي في كل حالة بحسب ما هو مذكور في الجدول.

تحضير اللقيحة Preparation of inoculum

العصوية الشمعية Bacillus cereus؛ العصوية البومیلية Bacillus pumilus؛ العصوية الرقيقة Bacillus subtilis. ينمى كائن حي الاختبار مدة 7 أيام بدرجة حرارة من 37-39 م° على سطح المُستنبت Cm1 (الباهاء 6.5-6.6 بعد التعقيم) الذي أُضيف إليه 1 مكروغرام من سلفات المَنغنيز manganese sulfate R في كل 1 مل. يغسل النمو، الذي يتكون بشكل رئيسي من أبواغ، باستعمال الماء العقيم sterile، ويسخن مدة 30 دقيقة بدرجة حرارة 70 م°، ويخفف بشكل مناسب – على سبيل المثال، لإعطاء عدد من الأبواغ spores يتراوح بين 10^7 - 10^8 في كل 1 مل. يمكن أن يخزن مستعلق الأبواغ لفترات طويلة بدرجة حرارة لا تزيد عن 4 م°.

البوردیتيلية المُتنة للقصبات Bordetella bronchiseptica. تنمى كائن حي الاختبار ليلة كاملة على مستنبت Cm2 (الباهاء 6.5-6.6 بعد التعقيم) بدرجة حرارة من 35-37 م°. يحضر مستعلق بغسل النمو والتخفيف بماء عقيم sterile أو بمحلول ملحي saline TS إلى عتامة opacity مناسبة، على سبيل المثال، بحيث أن طبقة بثخانة 1–سم تسمح بنفاذ 50% من الضوء الوارد عندما تفحص بطول موجة 650 نانومتر. يمكن أن يخزن مستعلق الأبواغ مدة أسبوعين بدرجة حرارة لا تزيد عن 4 م°.

يمكن استبدال اللقيحة الطازجة التحضير بمستعلق مناسب من اللقيحة inoculum في سواغ vehicle مناسب، مثل محلول البيتون peptone العقيم (1غ/ل) TS2 الذي تم تخزينه مجمداً بدرجة –70 م° وأُذيب عنه الثلج.

المُكيرة الصفراء Micrococcus luteus. ينمى كائن حي الاختبار ليلة كاملة على مستنبتCm1 (الباهاء 6.5-6.6 بعد التعقيم) بدرجة حرارة من 35-37 م°. يحضر مستعلق بغسل النمو وبالتخفيف بمحلول ملحي saline TS إلى عتامة مناسبة، على سبيل المثال، بحيث أن طبقة بثخانة 1 سم في 50 تخفيف تسمح بنفاذ 80% من الضوء الوارد عندما تفحص بطول موجة 650 نانومتر. يمكن أن يخزن مستعلق الأبواغ مدة أسبوعين بدرجة حرارة لا تزيد عن 4 م°.

يمكن أن يستبدل باللقيحة الطازجة التحضير مستعلق مناسب من اللقيحة inoculum في سواغ vehicle مناسب، مثل محلول البيتون peptone العقيم (1 غ/ل) TS2 الذي تم تخزينه مجمداً بدرجة –70 م° وأُذيب عنه الثلج.

السكيراء الخمرية Saccharomyces cerviciae. ينمى كائن حي الاختبار ليلة كاملة على مستنبت Cm3 (الباهاء 6.0-6.2 بعد التعقيم) بدرجة حرارة من 35-37 م°. يحضر مستعلق بغسل النمو بمحلول ملحي saline TS ويخفف إلى عتامة مناسبة، على سبيل المثال، بحيث أن طبقة بثخانة 1–سم تسمح بنفاذ 50% من الضوء الوارد عندما تفحص

بطول موجة 650 نانومتر. يمكن أن يخزن مستعلق الأبواغ مدة أسبوعين بدرجة حرارة لا تزيد عن 4 م°.

يمكن أن يستبدل باللقيحة الطازجة التحضير مستعلق مناسب من اللقيحة في سواغ مناسب، مثل محلول البيتون العقيم (1غ/ل) TS2 الذي تم تخزينه مجمداً بدرجة –70 م° وأُذيب عنه الثلج.

Staphylococcus aureus العنقودية الذهبية. ينمى كائن حي الاختبار ليلة كاملة على مستنبتCm1 (الباهاء 6.6-6.5 بعد التعقيم) بدرجة حرارة من 35-37 م°. يحضر مستعلق بغسل النمو بمحلول ملحي saline TS ويخفف إلى عتامة مناسبة، على سبيل المثال، بحيث أن طبقة بثخانة 1 سم تسمح بنفاذ 50% من الضوء الوارد عندما يفحص بطول موجة 650 نانومتر.

يمكن أن يستبدل باللقيحة الطازجة التحضير مستعلق مناسب من اللقيحة في سواغ مناسب، مثل محلول البيتون العقيم (5 غ/ل) TS الذي تم تخزينه مجمداً بدرجة –70 م° وأُذيب عنه الثلج.

اختبار العقامة للمضادات الحيوية STERILITY TESTING OF ANTIBIOTICS

صمم الاختبار لإظهار وجود التلوث بمكروبات microorganisms حية في المُضادات الحيوية المُعدة للإعطاء بطريق الحقن أو لأجل التطبيقات العقيمة الأخرى.

شروط الاختبار Test conditions

يجب أن يجرى الاختبار في منطقة ضمن شروط طاهرة aseptic كخلوها من التلوث قدر الامكان ويتم ذلك باستعمال عوامل مطهرة disinfecting، ومصابيح مبيدة للجراثيم germicidal وبمراشح الهواء air filters. يجب أن لا تستعمل المصابيح المبيدة للجراثيم والضبائب المُطهرة disinfecting aerosols أثناء عمليات الاختبار الفعلية. يجب أن يتم إجراء تداول الاختبار في بيئة environment مرشحة الهواء أو تحت داخون الجريان الصفائحي laminar flow hood، بمشغلات (عاملات) يرتدين ملابس خالية من الكهرباء الساكنة static free clothing، يتضمن ذلك لباس الأيدي والأقدام. يجب أن يكون ضغط الهواء في غرفة الاختبار أكبر من ذلك الضغط في الباحة الخارجية. يجب أن يراقب إنجاز داخون الجريان الصفائحي بواسطة التعداد الجسيمائي particulate، وبواسطة المزارع المستقرة settle plates أو بواسطة جهيزة الإعتيان الشقي slit-sampling، ويتم فحص الإنجاز للمراشح وللمصابيح المضادة للجراثيم بشكل روتيني.

جهاز الترشيح الغشائي Membrane filtration apparatus

هي وحدة مناسبة تتكون من مستودع ملغلق وإناء، مفصول بغشاء دعم مناسب ذي مسامية porosity ملائمة. تملك الأغشية المناسبة عموما لأجل اختبار العقامة مسامية اسمية nominal من 0.45 مكرومتر، وبقطر يقارب 47 ملم، وبمعدل انسياب 55-75 مل من الماء في كل دقيقة بضغط 90 كيلو باسكال (700 ملم زئبق). يجب أن تكون الوحدة

كميلة الحوافي، يفضل، مجمعة ومعقمة بالغشاء في مكان العمل، قبيل الاستعمال. يجب أن يتم وضع وحدتين من المراشح على الأقل إذا كان من المُفترض أن يستنبت غشاء كامل.

يجب أن يمرر كل الهواء الداخل إلى وحدة الترشيح عبر مرشح هواء قادرة على نزع المكروبات.

الاعتيان Sampling

تؤخذ العينة بطريقة بحيث تكون ممثلة للمادة المراد اختبارها. يجب أن يكون المقدار المأخوذ كافٍ لإجراء الاختبارات والاختبارات المكررة التـي يمكن أن تكون مطلوبة. يجب أن يتم إجراء الاعتيان بطريقة بحيث يتم المحافظة على سلامة عقامة المادة.

المستنبتات Culture media

يجب أن تكون المُستنبتات المُستعملة لاختبارات العقامة لأجل الجراثيم bacteria والفُطريات fungi قادرة على دعم نمو ضروب variety واسعة من المكروبات لكل من خاصتـي النمو الهوائي aerobic واللاهوائي anaerobic، متضمنة الأنماط الموجودة في بيئة عمليات التصنيع manufacturing. يحتاج بشكل عام إلى أكثر من مستنبت واحد لتحقيق هذه المعايير criteria. المُستنبتات التـي عادة ما تعطي نتائج مقبولة هي وسط مركابتو أسيتات mercaptoacetate (ثيوغليكولات thioglycolate) (مستنبت Cm4) ووسط هضامة الكازين-فول الصويا (مستنبت Cm5). أي أوساط أخرى يمكن أن تستخدم، ومع ذلك، يجب أن يكون لهذه الأوساط على الأقل خواصاً مكافئة واضحة داعمة للنمو.

لأجل اختبار الخواص الداعمة للنمو لكل مستنبت، يجب أن تستعمل ذراري strains مكروبات بمتطلبات تغذوية قاسية ومتطلبات هوائية ولا هوائية، في اللقيحة الحاوية فقط على عدد صغير من الكائنات الحية (أقل من 100). يجب أن تحضن الأوساط بدرجة الحرارة التـي ستستخدم في اختبار العقامة ويجب أن يكون النمو جليا بعد 24 ساعة.

يتم الحصول على كل وجيبة lot من الوسط المنزوع الماء من قبل مصنعين متخصصين أو أن كل وجيبة من الوسط المُحضر بشكل كامل في المخبر يجب أن تختبر لأجل خواصها الداعمة للنمو، حيث أنه ليست كل وجيبة يمكن لها أن تدعم نمو المكروبات إلى الحد المرغوب. يمكن أن تحدث اختلافات بالوجود الطارىء للمكونات غير المرغوبة في وجيبة معينة، أو بتخرب مكونات محددة بالتسخين الزائد overheating أو التعقيم الزائد over sterilization للمستنبت.

الإجراءات الموصى بها RECOMMENDED PROCEDURES

إجراء اختبار الترشيح الغشائي Membrane filtration test procedure

تنقل وبشكل ظاهر كمية مناسبة من مادة الاختبار الصلبة (6-0.3 غ اعتمادا على حجم الحاوية container) إلى حوجلة عقيمة تحوي قُرابة 200 مل من محلول البيتون (1 غ/ل) TS1، تسد الحوجلة وتحرك بحركة دوامية لإحداث الذوبان السريع. إذا أُذيبت مادة الاختبار بشكل بطيء أو إذا كان المحلول الناتج لا يمكن ترشيحه بسرعة، يمكن زيادة

حجم المُذيب إلى ما لا يزيد عن 400 مل. وبشكل فوري بعد ذوبان مادة الاختبار، يرشح المحلول بطهارة، بمساعدة الضغط المخفف، عبر مرشحة غِشائية مرطبة مسبقاً بالماء العقيم أو بمحلول البنتون (1 غ/ل) TS1. لتسريع إجراء الترشيح، يمكن أن يرشح المحلول باستعمال وحدة ـي ترشيح بشكل متواقت. لنزع المضاد الحيوي المتبقي من الغِشاء، يغسل بمحلول كافٍ من البنتون (1 غ/ل) TS1 الذي أُضيف إليه، إذا أُشير إلى ذلك في الأفرودة (في حالة المضادات الحيوية كالبنسلين penicillin والسيفالوسبورين cephalosporin)، محلول كافٍ من البنسليناز penicillinase TS.

حتـى بعيد إتمام الترشيح، يقسم الغشاء بشكل طاهر إلى قسمين متساويين تقريباً. ينقل قسم واحد من الغشاء إلى وعاء المستنبت (يعد أنبوب الاختبار مناسباً) الحاوي على 50-100 مل من المستنبت Cm4 (وسط مِركابتوأسيتات السائل (ثيوغليكولات)) والقسم الآخر من الغشاء إلى وعاء استنبات آخر يحتوي على 50-100 مل من المستنبت Cm5 (وسط هضامة الكازين - فول الصويا soybean-casein digest medium).

يجب أن يجرى اختبار شاهد control test بفواصل زمنية ملائمة لإثبات أنه تم اختزال نشاط المُضاد الحيوي المُتبقي بالغسل الموصوف أعلاه إلى ما دون المستوى الذي يسمح بنمو اللقيحة الحاوية على 50-100 من المِكروبات الحساسة للمضاد الحيوي المُختبر.

إجراء الاختبار المباشر Direct test procedure

اعتماداً على حجم الحاوية يؤخذ من 1 - 10 أقسام، كل منها 0.3 غ من مادة الاختبار، وتنقل بطهارة إلى أوعية عقيمة فردية (تعد أنابيب الاختبار مناسبة) تحتوي على 50 - 100 مل من المستنبت Cm6 (وسط مِركابتو أسيتات السائل (ثيوغليكولات) مع البنسليناز). تنقل أقسام بحجوم متشابهة إلى مجموعة أُخرى من الأوعية الفردية العقيمة الحاوية على 50 - 100 مل من المستنبت Cm7 (وسط هضامة الكازين - فول الصويا مع البنسليناز).

تفحص قابلية البنسليناز المحتواة في المُستنبت على تعطيل كل البنسلين في مادة الاختبار بإضافة كمية المادة المأخوذة من إحدى الحاويات الموضوعة تحت الاختبار إلى أحد الأوعية الحاوية على المُستنبت Cm6. ثم يضاف 1.0 مل من مخفف يحتوي على 100.50 مِكروب من ذرية مناسبة (تعد العنقودية الذهبية، ATCC 6538-P مناسبة) الى المستنبت Cm4. يجب أن يكون النمو المِكروبـي النمطي ملحوظاً بعد 24 ساعة من الحضن بدرجة حرارة 30 - 32 م°.

الحضن Incubation

تحضن مدة 7 أيام أوعية تحتوي على مستنبتات سائلة للمِركابتو أسيتات (ثيوغليكولات) (المستنبتات Cm4 وCm6) بدرجة حرارة 30 - 32 م° والأوعية الحاوية على أوساط هضامة الكازين – فول الصويا (مستنبتات Cm5 وCm7) بدرجة حرارة 22 - 25 م°. في الإجراء المباشر للاختبار، تحرك الأوعية مرة واحدة على الأقل باليوم أو حتـى حدوث الذوبان الكامل.

إذا استعملت مستنبتات أُخرى، يمكن أن تعدل درجة حرارة الحضن وفترة الحضن بشكل ملائم.

تفحص أوعية المُستنبتات المُلقحة بفواصل زمنية منتظمة وفي آخر يوم من الحضن لأجل إظهار النمو الميكروبـي. إذا لوحظ مثل هذا النمو يجب التأكد منه بواسطة الفحص المجهري. من المرغوب به أن يكون جهاز الحضن مزودا بجهيزة تسجيل حرارة بشكل مستمر.

تفسير نتائج الاختبار Interpretation of test results

إذا لم توجد بينة على النمو في أوعية المستنبتات، فيما عدا شاهد control النمو الايجابـي، فالمادة تلبـي متطلبات الاختبار. إذا وجدت بينة للنمو، مع ذلك، يمكن أن يعاد الاختبار ثانية. إذا لم توجد أية بينة على وجود النمو في أي من أوعية المُستنبتات، ما عدا شاهد النمو الايجابـي، فالمادة تلبـي متطلبات الاختبار. تفشل المادة في اجتياز الاختبار إذا ما حدث نمو في الاختبار المُعاد.

يتطلب التمييز بين فشل المُنتج في اجتياز الاختبار وإمكانية عدم مصداقية إجراءات الاختبار محاكمة خبيرة لأحد الخبراء.

السمية المفرطة UNDUE TOXICITY

يستعمل الاختبار لتعيين غياب السمية المُفرطة للمضادات الحيوية المُوجهة لأجل الإعطاء الحقنـي.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

تستعمل فئران سليمة من ذرية واحدة لم تستعمل سابقاً في أي اختبار. يتم انتقاء 5 فئران، وزن كل منها بين 18غ و22 غ. يحضر المحلول من مادة الاختبار كما هو معين في الأفرودة. تحقن جرعة اختبار مقدارها 0.5 مل داخل الوريد في الوريد الذيلي بسرعة متجانسة، يستغرق الحقن مدة 5 ثوان. تحفظ الفئران تحت المراقبة مدة 48 ساعة بعد الحقن. يلبـي المُنتج متطلبات الخلو من السمية المُفرطة إذا لم يمت أي من الحيوانات خلال 48 ساعة.

إذا مات فأر أو اثنين خلال فترة المراقبة، يعاد الإجراء ثانية، باستعمال 5 أو 15 فأر، سليم ولم تستخدم مسبقاً في أي اختبار، وزن كل منها بين 19.5غ و20.5 غ. يلبـي المُنتج الموضوع تحت الاختبار متطلبات الخلو من السمية المُفرطة إذا لم يمت أي من الحيوانات في الاختبار المُعاد خلال فترة المُراقبة (48 ساعة).

الاختبار لأجل مولدات الحمى TEST FOR PYROGENS

صمم اختبار مولدات الحمى للحد من اختطار risk التفاعل الحَموي الذي يتبع الإعطاء الحقنـي للأدوية. وهو يقصد للاستعمال لأجل المنتجات السائلة التـي يمكن أن تكون متحملة من قبل أرانب الاختبار في جرعة من 10 مل لكل 1 كيلوغرام، محقونة وريدياً، عموماً ضمن فترة لا تزيد عن 4 دقائق. لأجل المُنتجات التـي تتطلب تحضيرات تمهيدية أو الخاضعة لحالات خاصة من الإعطاء، يجب أن تتبع إرشادات إضافية معطاة في الأفرودة.

حيوان الاختبار Test animal

تستخدم أرانب سليمة، بالغة، يفضل أن تكون من نفس الضرب. توضع الحيوانات بشكل إفرادي في باحة ذات درجة حرارة موحدة (±2 م°)، ويمكن أن تكون ذات رطوبة موحدة، وخالية من الاضطرابات كالتـي تسبب إثارتا excite. تعطى الحيوانات ماء بحسب الرغبة *ad libitum* وغذاء، الشائعي الاستعمال للحيوانات المخبرية. يكيف الحيوان الذي لم يستخدم سابقاً لاختبار مولد الحُمى، مدة يوم إلى ثلاثة أيام قبل استخدامه، بإجراء تمرين التدريب كما هو موصوف تحت الإجراء الموصى به، مع حذف الحقن.

لا تستخدم الحيوانات لأجل اختبارات مولد الحُمى عادة أكثر من مرة واحدة كل 48 ساعة. بعد إجراء اختبار مولد الحمى في الدورة التـي ترتفع درجة حرارة الأرنب 0.5 م° أو أكثر، أو بعد أن أُعطي الأرنب مادة الاختبار من قبل وارتفعت حرارته، فيجب أن يترك الأرنب للراحة مدة أسبوعين على الأقل قبل أن يستخدم الحيوان مرة ثانية.

تسجيل الحرارة Temperature recording

يستخدم مقياس حرارة مضبوط مدرج بتدريجات 0.1 م° الذي تم اختباره لتحديد الزمن الضروري للوصول إلى القراءة العظمى، أو أي جهيزة تسجيل حرارة أخرى بتحسس مساوٍ. تدخل جهيزة استشعار الحرارة temperature-sensing device في مستقيم حيوان الاختبار إلى عمق قُرابة 6 سم. إذا توجب أن تبقى جهيزة استشعار الحرارة مدخلة خلال فترة الاستشعار، يقيد الأرنب بعنق عصا خفيفة مناسبة تسمح للحيوان باتخاذ الوقوف الطبيعي الساكن. عندما يستعمل مقياس حرارة، يترك زمنا كافياً للوصول إلى درجة الحرارة العظمى، كما هو معين مسبقاً، قبل تسجيل درجة الحرارة.

الإجراء الموصى به RECOMMENDED PROCEDURE

ينجز الاختبار في الباحة التـي توضع فيها الحيوانات أو في شروط بيئية مشابهة. تمنع الحيوانات المُعدة للاستخدام، ساعتين قبل الاختبار وخلال الاختبار، عن الطعام. يمكن أن يكون الوصول للماء متاحاً. يجب أن توضع الحيوانات تحت شروط الاختبار مدة ساعة واحدة على الأقل قبل الحقن.

قبيل الاختبار، 40 دقيقة قبل حقن مادة الاختبار، تعين درجة حرارة كل حيوان بأخذ قياسين للحرارة بفاصل 30 دقيقة. يخدم متوسط درجتـي الحرارة على أنه "الحرارة الشاهدة" للحيوان. تشكل الحرارة الشاهدة المسجلة لكل أرنب الحرارة التـي يحسب اعتبارا منها كل ارتفاع تالٍ للحرارة بعد حقن المادة.

في كل اختبار واحد، تستخدم فقط تلك الحيوانات التـي لا تنحرف deviate عندها الحرارة الشاهدة عن 1.0 م° عن بعضها بعضاً. يجب أن لا تستعمل في الاختبار تلك الحيوانات التـي انحرفت عندها درجتـي الحرارة الشاهدة المُستعملتين لتحديد الحرارة الشاهدة أكثر من ±0.2 م° عن المتوسط، ولا يستخدم أي حيوان ذي حرارة شاهدة

أدنـى من 38.0 م° أو أعلى من 39.8 م°.

تعقم المحاقن والإبر والأدوات الزجاجية glassware لتحريرها من مولدات الحُمى بالتسخين إلى 250 م° مدة لا تقل عن 30 دقيقة أو بأي طريقة مناسبة أُخرى. يسخن المحلول المعد للاختبار إلى 38 م° تقريباً.

يحقن في الوريد الحافوي marginal لأذن كل 3 أرانب ما مقداره 10 مل من المحلول لكل 1 كلغ من وزن الجسم أو الكمية المُعينة في الأفرودة. يجب أن لا يدوم الحقن لأكثر من 4 دقائق، ما لم يعين بطريقة أُخرى في الأفرودة.

عندما يتم اكتمال الحقن، تسجل حرارة الحيوان أثناء فترة 3 ساعات، تؤخذ القياسات بشكل متواصل أو كل 30 دقيقة. تعتبر الحرارة العظمى المُسجلة لكل أرنب على أنها استجابته؛ إذا كانت قراءات الحرارة المأخوذة لكل أرنب أدنـى من الحرارة الشاهدة، تعالج الاستجابة على أنها ارتفاع للحرارة بدرجة الصفر.

إذا لم يظهر أي أرنب ارتفاع فردي بالحرارة بقدر 0.6 م° أو أكثر فوق الحرارة الشاهدة المُعتبرة له، وإذا لم يتجاوز مجموع الارتفاعات الثلاثة للحرارة عن 1.4 م°، فان المادة المُختبرة تلبـي المُتطلبات لأجل غياب مولدات الحُمى. إذا أظهر أرنب أو أرنبان ارتفاع بالحرارة 0.6 م° أو أكثر، أو إذا كان مجموع ارتفاعات الحرارة لا يزيد عن 1.4 م°، يتابع الاختبار باستعمال 5 أرانب أُخرى. إذا لم تظهر أكثر من 3 أرانب من أصل 8 أرانب ارتفاعات فردية في الحرارة عن 0.6 م° أو أكثر، وإذا كان مجموع ارتفاعات الحرارة الثمانية لا يزيد عن 3.7 م°، فان المادة المُختبرة تلبـي متطلبات غياب مولدات الحُمى.

الاختبار لأجل المواد المشابهة للهيستامين (المواد خافضة التوتر الوعائي)
TEST FOR HISTAMINE-LIKE SUBSTANCES (VASODEPRESSOR SUBSTANCES)

يجرى الاختبار لأجل المواد خافضة التوتر الوعائي في القِطَط بمقارنة انخفاض الضغط الشريانـي المُحدث بمحلول الاختبار مع ذلك الناتج بعد إعطاء محلول الهيستامين.

الإجراءات الموصى بها RECOMMENDED PROCEDURES

تستخدم قِطَط سليمة، بالغة، إما ذكور أو إناث غير حاملة.

يحدد وزن الحيوان ويوضع تحت تخدير عام بواسطة حقن الكلورالوز chloralose R أو أي مركب من الباربيتورات barbiturate مناسب والذي يسمح بالمُداومة على ضغط دم موحد. تحصن الحيوانات من فقدان حرارة الجسم ويحافظ عليها بحيث تبقى حرارة المستقيم ضمن الحدود الفيزيولوجية. يدخل أنبوب في الرغامى trachea. يكشف الشريان السباتـي carotid artery الرئيسي جراحيا وبواسطة التسليخ الكليل يفصل بشكل تام عن كل النسـى المحيطة، بما في ذلك العصب المُبهم vagus nerve. تدخل قُنية cannula مملوءة بمحلول ملحي saline TS في الشريان وتوصل إلى مقياس ضغط زئبقي mercury manometer أو جهيزة أخرى مناسبة مرتبة لأجل تسجيل مستمر

لضغط الدم. يكشف الوريد الوداجي jugular أو الفخذي جراحياً وتدخل فيه قُنية مملوءة بمحلول ملحي معالج بالهيبارين heparinized saline TS والتـي يمكن أن تحقن محاليل الهيستامين ومادة الاختبار من خلالها.

يعين تحسس الحيوان للهيستامين بالطريقة التالية: يتم بدء تسجيل مِخطاط التموج recording kymograph أو جهيزة تسجيل مشابهة وتعاين المُرتسمات tracings لأجل مدى السيوح excursion والتَباتية النسبية لضغط الدم. يحقن من محلول الهيستامين TS في الوريد الوداجي أو الفَخذي، بجرعات من 0.05 مكروغرام (الجرعة A)، 0.1 مكروغرام (الجرعة B) – تكرر ثلاث مرات على الأقل – و0.15 مكروغرام (الجرعة C) من أساس الهيستامين histamine base لكل 1 كيلوغرام من وزن الحيوان. تعطى الحُقَن الثانية والتالية بعد ما لا يقل عن 1 دقيقة بعد عودة ضغط الدم إلى المستوى المسجل مباشرة قبل الحقن السابق. تعاد هذه السلسلة من الحُقَن ، مع عدم اعتبار السلسلة الأولية من القراءات، حتـى يتم الحصول على نقصان موحد نسبياً في ضغط الدم بعد الجرعة B من الهيستامين. يجب أن يستخدم الحيوان لأجل الاختبار فقط إذا كان النقصان بعد الجرعة B لا يقل عن 2.7 كيلو باسكال (20 ملم زئبق) و، أكثر من ذلك، إذا سببت الجرعة A استجابات أصغر من استجابات الجرعة B بينما تعطي الجرعة C استجابات أكبر من استجابات الجرعة B.

يحضر محلول الاختبار كما هو موصوف في الأفرودة. أثناء دورة الاختبار، يجب توخي الحيطة للمحافظة على سرعة موحدة للحقن لكل من محلول الاختبار والمحلول المِعياري. إذا استعمل الوريد الوَداجي، يجب أيضاً توخي الحيطة بأن يتم حقن محلول الاختبار ومِعياري الهيستامين بحجوم متساوية لتجنب آثار الحجم على ضغط الدم. عندما تستخدم قُنية مشتركة لأجل المِعياري ومحاليل الاختبار، يجب أن تتبع كل حقنة من المِعياري ومحلول الاختبار مباشرة بحقن 2.0 مل تقريباً من المحلول الملحي saline TS لطرد أية ثُمالات من الأنبوب.

تحقن الجرعة B من محلول المِعياري متبوعة بحقن مقدار معين من محلول الاختبار وبعدئذ تحقن جرعة أُخرى B من محلول المِعياري. تعطى الحُقَنتان الثانية والثالثة ليس بعد أقل من 1 دقيقة من عودة ضغط الدم إلى المُستوى المُسجل مباشرة قبل الحقن السابق. إذا كانت الاستجابة لمحلول الاختبار أكبر من تلك التـي أُعطيت آنفاً بالجرعة A، تعاد سلسلة الحُقن مرتين وينهى الاختبار بإعطاء الجرعة C من محلول المِعياري. وإذا لم تكن الاستجابة للجرعة C أكبر من تلك التـي للجرعة B، يعد الاختبار باطلاً.

يمكن أن يستخدم الحيوان في الاختبار مادام باقيا ثابتاً بشكل معقول ويستجيب للهيستامين وبشرط (*a*) أن حقنه من مادة الاختبار لم تسبب استجابة خافضة أكبر من تلك التـي أُحدثت من الجرعة C و(*b*) أن لا تصبح الاستجابة للجرعة C من محلول المِعياري المُعطاة بعد إعطاء مادة الاختبار أدنـى من متوسط الاستجابة للجرعة B المحقونة آنفاً.

تجتاز المادة الاختبار إذا كانت الاستجابة أو متوسط الاستجابات بعد الحقن من الكمية المُعينة في الأفرودة أصغر من متوسط الاستجابات الموافقة للجرعة B من المحلول المِعياري (0.1 مكروغرام من أساس الهيستامين لكل 1 كلغ من

وزن الحيوان)، ولا تحدث أية جرعة فردية واحدة من محلول الاختبار استجابة خافضة أكبر من الجرعة C من محلول المعياري (0.15 مكروغرام من أساس الهيستامين لكل 1 كلغ من وزن الحيوان).

METHODS OF PHARMACOGNOSY طرق علم العقاقير

تعيين الرماد والرماد غير الذَواب في الحمض

DETERMINATION OF ASH AND ACID-INSOLUBLE ASH

الإجراءات الموصى بها RECOMMENDED PROCEDURES

تعيين الرماد Determination of ash

يوضع قُرابة 3 غ من المادة المسحوقة، موزونة بمضبوطية، أو الكمية المعينة في الأُفرودة ، في طبق فارغ (على سبيل المثال، من السيليكا أو البلاتين) ، المُلهب مسبقاً، والمبرد والموزون. ترمد المادة بزيادة تدريجية للتسخين، لا تزيد عن 450 م°، حتـى الخلو من الكربون؛ يبرد ويوزن. إذا لم يتم الحصول على رماد خال من الكربون في هذه الطريقة، تستنفذ الكتلة المُتفحمة بالماء الساخن، تجمع الثُمالة على ورق ترشيح خال من الرماد، ترمد الثُمالة وورق الترشيح، وتضاف الرشاحة، يبخر حتـى الجفاف، ويشعل بدرجة حرارة لا تزيد عن 450 م°. يحسب المحتوى بالملغ من الرماد في كل 1 غ من المادة المُجففة بالهواء.

تعيين الرماد غير الذَواب في الحمض Determination of acid-insoluble ash

يغلى الرماد مدة 5 دقائق بمقدار 25 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS؛ تجمع المواد غير الذَوابة في بوتقة محجرة ، أو على ورق ترشيح عديم الرماد، يغسل بالماء الساخن، ويشعل إلى قُرابة 500 م° حتـى الوزن الثابت. يحسب المُحتوى بالميلي غرام (ملغ) من الرماد غير الذَواب في الحمض في كل 1 غرام (غ) من المادة المُجففة بالهواء.

MISCELLANEOUS متنوعات

المواد المرجعية الكيميائية الدولية

INTERNATIONAL CHEMICAL REFERENCE SUBSTANCES

يقصد بالمواد المرجعية الكيميائية الدولية مواد موحدة موثقة لأجل الاستعمال في اختبارات كيميائية، فيزيائية وأحياناً بيولوجية معينة، التـي تقارن خواصها بخواص المُنتج المفحوص؛ إنها تملك درجة كافية من النقاوة لأجل الاستعمال المُعدة له.

أنماط الإجراء التحليلي قيد الاستعمال الراهن في مواصفات المواد الصيدلانية التـي يمكن أن تتطلب مادة مرجعية كيميائية هي:

- قياس الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء infrared spectrophotometry، سواء إذا كانت لأجل غايات الاستعراف أو الغايات الكمية؛
- طُرق كمية تعتمد على قياس الطيف الضوئي بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية ultraviolet absorbtion spectrophotometry؛
- طُرق كمية تعتمد على تطور اللون وقياس شدته، سواء بالمقارنة باستخدام الأجهزة أو المقارنة البصرية؛
- طُرق كمية تعتمد على الفصل الاستشرابـي (الكروماتوغرافي) لأجل غايات الاستعراف أو الغايات الكمية؛
- طُرق كمية (تشمل الطرق المُؤتمتة automated) تعتمد على طرق فصل أخرى تعتمد على تقاسم المادة المُعدة للتعيين بين طوري مذيبين، حيث يمكن أن تعتمد الكفاءة الدقيقة للإجراء الاستخلاصي على الشروط المحيطة والتـي تختلف من زمن إلى آخر ومن مخبر إلى آخر؛
- طُرق كمية، غالباً بالقياس بالمُعايرة titrimetric ولكن أحيانا بقياس الثقل النوعي gravimetric، التـي تعتمد على علاقات غير رياضيات الكيمياء non-stoichiometric؛
- طُرق مقايسة تعتمد على قياس التدوير البصري optical rotation؛
- طُرق مقايسة تعتمد على تخطيط الاستقطاب polarography؛
- طُرق مقايسة تعتمد على قياس الطيف الضوئي بالتألق fluorescence spectrophotometry؛
- طرق مقايسة مِكروبيولوجية microbiological assay تعتمد على قياس تثبيط نمو الجراثيم بالمُضادات الحيوية بينما يمكن أن تكون المادة المرجعية مشخصة بشكل كافٍ بوسائل كيميائية وفيزيائية (انظر "المقايسة المِكروبيولوجية للمضادات الحيوية"، الصفحة 145-151).

يتضمن المُلحق 3 مناقشة شاملة لتأسيس وصيانة وتوزع المواد المَرجعية لخمس وعشرين تقرير من لجنة خبراء منظمة الصحة العالمية WHO Expert Committee حول مواصفات المستحضرات الصيدلانية (سلسلة تقارير منظمة

الصحة العالمية التقنية، رقم 567، 1975).

المواد المرجعية الكيميائية الدولية الضرورية لدعم مواصفات دستور الأدوية الدولي *International Pharmacopoeia* مذكورة في الأفرودات الفردية لدستور الأدوية.

المواد المرجعية الكيميائية الدولية موطدة من قبل المركز المتعاون مع منظمة الصحة الدولية لأجل المواد المرجعية الكيميائية WHO Collaborating Centre for Chemical Reference Substances سولنا Solna، السويد Sweden. عينت مميزات المواد المُنتقاة من قبل المركز بالتعاون مع خبراء مسميين من قبل منظمة الصحة الدولية.

المواد المرجعية الكيميائية الدولية متوافرة في مركز منظمة الصحة الدولية لأجل المواد المرجعية الكيميائية، مخبر الصيدلانيات المركزي Apotekens Centrallaboratorium، ص ب 3045، 171 03 سولنا 3، السويد Sweden. تم تضمين كل مضمومة package للمواد المرجعية الكيميائية الدولية بوريقة تعطي المواصفات التحليلية للمادة وتشير إلى الغاية التـي أُسست لأجلها. وبالطلب من المركز، يمكن التزود بمعلومات إضافية حول المنهجيات التحليلية.

الأسماء، الرموز، والكُتل الذَرية النسبية لبعض العناصر

NAMES, SYMBOLS, AND RELATIVE ATOMIC MASSES OF CERTAIN ELEMENTS

تم الترتيب للكتل الذَرية النسبية (استخدم مصطلح الوزن الذري سابقاً) المُعطاة في الجدول أدناه نسبة إلى الكربون النظير ^{12}C isotope المأخوذ على أنه 12 بالضبط وهو معطى حسب أربعة أرقام معتدة إحصائياً. يتضمن الجدول فقط العناصر الأكثر مصادفةً في التحاليل الصيدلانية.

الاسم	*الرمز*	*الكتلة الذرية النسبية*	*الاسم*	*الرمز*	*الكتلة الذرية النسبية*
الألومنيوم Aluminium	Al	26.98	الكوبالت Cobalt	Co	58.93
الأنتيمون Antimony	Sb	*121.75	النحاس Copper	Cu	*63.55
الأرسينيك (الزرنيخ) Arsenic	As	74.92	الفلور Fluorine	F	19.00
الباريوم Barium	Ba	137.3	الذهب Gold	Au	197.0
البزموت Bismuth	Bi	209.0	الهيليوم Helium	He	4.003
البور Boron	B	10.81	الهولميوم Holmium	Ho	164.9
البروم Bromine	Br	79.90	الهيدروجين Hydrogen	H	1.008
الكادميوم Cadmium	Cd	112.4	اليود Iodine	I	126.9
الكالسيوم Calcium	Ca	40.08	الحديد Iron	Fe	*55.85
الكربون Carbon	C	12.01	اللانثانوم Lanthanum	La	138.9
السيريوم Cerium	Ce	140.1	الرصاص Lead	Pb	207.2
الكلور Chlorine	Cl	35.45	الليثيوم Lithium	Li	*6.941
الكروم Chromium	Cr	52.00	المغنزيوم Magnesium	Mg	24.31

* تعد القيم معول عليها حتـى ±1 في الرقم الأخير أو ±3 عندما تتبع بنجمة

الاسم	الرمز	الكتلة الذرية النسبية	الاسم	الرمز	الكتلة الذرية النسبية
المَنغنيز Manganese	Mn	54.94	الفِضة Silver	Ag	107.9
الزئبق Mercury	Hg	*200.6	الصوديوم Sodium	Na	22.99
المولبدينوم Molybdenum	Mo	95.94	السترونشيوم Strontium	Sr	87.62
النيكل Nickel	Ni	*58.71	الكبريت Sulfur	S	32.06
النتروجين Nitrogen	N	14.01	الثوريوم Thorium	Th	232.0
الأكسجين Oxygen	O	*16.00	القَصدير Tin	Sn	*118.7
الفُسفور Phosphorus	P	30.97	التيتانيوم Titanium	Ti	*47.90
البلاتين Platinum	Pt	*195.1	تنغستين Tungsten (Wolfram)	W	*183.85
البوتاسيوم Potassium	K	*39.10	اليورانيوم Uranium	U	238.0
الروثينيوم Ruthenium	Ru	*101.1	الفاناديوم Vanadium	V	*50.94
السيلينيوم Selenium	Se	*78.96	الزنك Zinc	Zn	65.38
السيليسيوم Silicon	Si	*28.09	الزرقونيوم Zirconium	Zr	91.22

* تعد القيم معول عليها حتـى ±1 في الرقم الأخير أو ±3 عندما تتبع بنجمة

يوجد لمعظم العناصر أكثر من نظير طبيعي واحد ويؤثر الاختلاف في التوافر النسبـي من هذه النظائر على الدقة والتـي معها يمكن أن تكون الكتلة الذرية النسبية للعنصر في الطبيعة على شكل حصة نسبية. من بين العناصر المشمولة في الجدول، يمكن أن تختلف الكتلة الذرية النسبية للعينات في طبيعة كل من البور boron، الكالسيوم calcium، الرصاص lead، السترونشيوم strontium والكبريت sulfur بأكثر من رقم واحد من الأرقام المُعتدة إحصائيا significant figure.

قائمة الكواشف، محاليل الاختبار، والمحاليل الحجمية

LIST OF REAGENTS, TEST SOLUTIONS, AND VOLUMETRIC SOLUTIONS

الكواشف، محاليل الاختبار والمحاليل الحجمية المذكورة في *دستور الأدوية الدولي International Pharmacopoeia*، الطبعة الثالثة، المجلد 1، موصوفة أدناه. يستدل على الكواشف بالمُختصر R، محاليل الاختبار بالمُختصر TS، والمحاليل الحجمية، أو المحاليل المُقيسة بشكل مشابه، بالمُختصر VS. وتسمى الكواشف المُسماة بالمُشابهة والمُختلفة بالتركيب والنقاوة، وغيرها، بوضع عدد بعد المُختصر المناسب. تدل التسميات AsR، AsTS، CITS، FeTS وPbTS على كواشف بنقاوة مناسبة للاستعمال في الاختبارات الحَدية لأجل الزرنيخ، الكلوريدات، الحديد، والمعادن (الفلزات) الثقيلة، على التوالي. تدل التسمية IR على كواشف بنقاوة مناسبة للاستعمال في قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة تحت الحمراء. تدل التسمية Cm على مستنبتات لأجل الاختبارات المِكروبيولوجية. يعبر عن التراكيز بالتوافق مع *نظام الوحدات الدولي System international d' Unites* (SI) وهي تشير إلى المادة اللاّمائية anhydrous. يشير

المرجع SRIP إلى *مواصفات الكواشف المذكورة في دستور الأدوية الدولي* *Specifications for reagents mentioned in the International Pharmacopoeia* (منظمة الصحة العالمية، جنيف، 1963). وقد أُعطيت التسميات المُستعملة سابقاً في SRIP بين قوسين مربعين. تدل التسمية *d* على الكثافة النسبية d_{20}^{20}، أي، القياس في الهواء في درجة حرارة 20 م° نسبة إلى الماء بدرجة حرارة 20 م°.

دارئة الأسيتات، باهاء 3.0، TS (Acetate buffer, pH 3.0, TS). مزيج دارئة ذو باهاء 3.0.

الإجراء. يذاب 12 غ من محلول أسيتات الصوديوم R في الماء، يضاف 6 مل من حمض الأسيتيك الثلجي glacial acetic acid R ويخفف بمقدار كاف من الماء لإنتاج 100 مل.

حمض الأسيتيك، الثلجي، Acetic acid, glacial, R. $C_2H_4O_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 25)؛ *d*~1048

حمض الأسيتيك، الثلجي، Acetic acid, glacial, R1. حمض الأسيتيك الثلجي R الذي يلبـي الاختبار التالي: يمزج 10.0 غ مع 10 مل من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، يبرد إلى 20 م°، يضاف 1 مل من محلول ثُنائي كرومات البوتاسيوم potassium dichromate (0.0167 مول/ل)VS ، ويترك ليركد مدة 30 دقيقة. يضاف 50 مل من الماء، يبرد إلى 20 م°، ويضاف 1.5 مل من محلول يوديد البوتاسيوم potassium iodide (80 غ/ل) TS، ويعاير اليود المُتحرر بمحلول ثيوسلفات الصوديوم sodium thiosulfate (0.1 مول/ل) VS ، باستعمال محلول النشا كمشعر. لا يتطلب أقل من 0.6 مل من محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS.

محلول حمض الأسيتيك Acetic acid (~300 غ/ل) TS. هو محلول من حمض الأسيتيك الثلجي R يحوي قُرابة 300 غ/ل من $C_2H_4O_2$ (5 مول/ل تقريباً)؛ *d*~1.037.

محلول حمض الأسيتيك Acetic acid (~60 غ/ل) TS. هو محلول من محلول حمض الأسيتيك **(~300 غ/ل) TS**، المُخفف ليحوي قُرابة 60 غ/ل من $C_2H_4O_2$ (1 مول/ل تقريباً)؛ *d*~1.008.

محلول حمض الأسيتيك Acetic acid (~60 غ/ل) PbTS. هو محلول من محلول حمض الأسيتيك (~60 غ/ل) TS الذي يلبـي الاختبار التالي: يبخر 20 مل من محلول حمض الأسيتيك (~60 غ/ل) TS حتـى الجفاف تقريباً على حمام مائي، يضاف 25 مل من الماء ويطبق الاختبار لأجل المعادن (الفلزات) الثقيلة. حدود المعادن (الفلزات) الثقيلة هي 3 مكروغرام/مل.

أنهيدريد الأسيتيك Acetic anhydride R. $C_4H_6O_3$ (SRIP، 1963، الصفحة 26).

الأسيتون Acetone R. C_3H_6O (SRIP، 1963، الصفحة 27).

الأسيتونيتريل Acetonitrile R. سيانيد الميثيل Methyl cyanide، C_2H_3N.

الوصف: سائل رائق، لا لون له.

المزوجية miscibility: يمتزج بحرية مع الماء.

الأسيتونيتريل Acetonitrile (400 غ/ل) TS.

الإجراء: يمزج 1 حجماً من الأسيتونتريل R مع 1حجماً من الماء. يحوي المحلول الناتج قُرابة 400 غ/ل من C_2H_3N.

غراء الآغار Agar R. (SRIP، 1963، الصفحة 27).

هيدروكسيد الألومينيوم Aluminium hydroxide R. $Al(OH)_3$ مميه.

الوصف: مسحوق أبيض اللون، عديم الرائحة.

الذوبانية: غير ذَواب عمليا في الماء ولا في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

محلول الأمونيا Ammonia (~260 غ/ل) TS [أمونيا، مركز، R]. (SRIP، 1963، الصفحة 31)؛ d~ 0.894.

محلول الأمونيا Ammonia (~100 غ/ل) TS. محلول أمونيا (~260 غ/ل) TS، يخفف ليحوي قُرابة 100غ/ل من NH_3 (6 مول/ل تقريبا)؛ d~0.956 .

محلول الأمونيا Ammonia (~100 غ/ل) FeTS. محلول أمونيا (~100 غ/ل) TS الذي يلبـي الاختبار التالي: يبخر 5 مل من محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS تقريباً على حمام مائي، يضاف 40 مل من الماء، و2 مل من محلول حمض السيتريك citric acid (180 غ/ل) FeTS وقطرتان من حمض الميركابتوأسيتيك mercaptoacetic acid R، يمزج، يجعل قلوياً بمحلول الأمونيا (~100 غ/ل) FeTS، ويخفف إلى 50 مل بالماء؛ لا ينتج أي لون قرنفلي.

محلول الأمونيا Ammonia (~100 غ/ل) PbTS. محلول أمونيا (~100 غ/ل) TS الذي يلبـي الاختبار التالي: يبخر 5 مل من محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS إلى الجفاف على حمام مائي، يضاف إلى الثُمالة 1 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS، ويبخر إلى الجفاف. تذاب الثمالة في 2 مل من حمض الأسيتيك (~60 غ/ل) PbTS، يخفف بالماء إلى 25 مل ويطبق الاختبار لأجل المعادن (الفلزات) الثقيلة. يحضر الشاهد بطريقة مشابهة. حدود المعادن (الفلزات) الثقيلة هي 2 مكروغرام/مل.

محلول دارئة الأمونيا Ammonia buffer TS.

الإجراء. يذاب 67.5 غ من كلوريد الأمونيا R في 570 مل من محلول الأمونيا (~260 غ/ل) TS ويخفف بالماء إلى 1000 مل.

أسيتات الأمونيوم Ammonium acetate R. $C_2H_7NO_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 32).

محلول أسيتات الأمونيوم Ammonium acetate (80 غ/ل) TS. هو محلول من أسيتات الأمونيا R الحاوي قُرابة 77 غ/ل من $C_2H_7NO_2$ (1 مول/ل تقريباً).

كربونات الأمونيوم Ammonium carbonate R. $(NH_4)_2CO_3$ (SRIP، 1963، الصفحة 33).

كلوريد الأمونيوم Ammonium chloride R. NH_4Cl (SRIP، 1963، الصفحة 33).

محلول كلوريد الأمونيوم Ammonium chloride TS. (10 مكروغرام/مل NH_4).

الإجراء. يذاب 0.296غ، موزونة بمضبوطية، من كلوريد الأمونيوم R في مقدار كاف من الماء لإنتاج 1000 مل. تخفف 10 مل من هذا المحلول إلى 100 مل.

عمر التخزين Shelf - life. يستعمل المحلول خلال 2 أسبوع من تحضيره.

محلول دارئة كلوريد الأمونيوم Ammonium chloride buffer TS، باهاء 10.0، مزيج دارئة ذو باهاء 10.0.

الإجراء. يذاب 7.0 غ من كلوريد الأمونيوم R في 57 مل من محلول الأمونيا (~260غ/ل) TS ويخفف بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

موليبدات الأمونيوم Ammonium molybdate R. $(NH_4)_6 Mo_7O_{24},4H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 34).

محلول موليبدات الأمونيوم Ammonium molybdate (95 غ/ل) TS. محلول من موليبدات الأمونيوم R الحاوي 95 غ/ل من $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}$.

أكسالات الأمونيوم Ammonium oxalate R. $C_2H_8N_2O_4, H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 36).

محلول أكسالات الأمونيوم Ammonium oxalate (25 غ/ل) TS. محلول من أكسالات الأمونيوم R الحاوي قُرابة 27 غ/ل من $C_2H_8N_2O_4$.

ثيوسيانات الأمونيوم Ammonium thiocyanate R. NH_4SCN (SRIP، 1963، الصفحة 36).

محلول ثيوسيانات الأمونيوم Ammonium thiocyanate (75 غ/ل) TS. محلول من ثيوسيانات الأمونيوم الحاوي قُرابة 75 غ/ل من NH_4SCN (ما يقارب 1 مول/ل).

محلول ثيوسيانات الأمونيوم Ammonium thiocyanate (0.1 مول/ل) VS. ثيوسيانات الأمونيوم R، مذابة في الماء ليحتوي على 7.612غ من NH_4SCN في 1000مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.1 مول/ل بالطريقة التالية: يوضع 30.0 مل من محلول نترات الفضة (0.1 مول/ل) VS في حوجلة زجاجية ذات سدادة. يخفف بمقدار 50 مل من الماء، يضاف 2 مل من محلول حمض النتريك (~1000غ/ل) TS وعندها يعاير بمحلول ثيوسيانات الأمونيوم إلى حين أول ظهور للون الحُمرة الضارب إلى البني، باستعمال 2 مل من محلول سلفات الأمونيوم والحديديك (45 غ/ل) TS كمشعر.

محلول ثيوسيانات الأمونيوم Ammonium thiocyanate (0.01 مول/ل) VS. ثيوسيانات الأمونيوم R، مذابة في

الماء ليحتوي على 0.7612 غ من NH_4SCN في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول بالطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول ثيوسيانات الأمونيوم (0.1 مول/ل) VS.

طرطرات الصوديوم والأنتيمون Antimony sodium tartarate R. $C_4H_4NaO_7Sb$

الوصف: حراشف scales أو مسحوق مسترطِب hygroscopic، شفاف أو ضارب إلى الأبيض.

الذوبانية: ذواب في 1.5 جزءاً من الماء؛ غير ذواب عملياً في الإيثانول (~710 غ/ل) TS.

محلول طرطرات الصوديوم والأنتيمون Antimony sodium tartarate (50غ/ل) TS. محلول طرطرات الصوديوم والأمونيوم R الحاوي على قُرابة 50 غ/ل من $C_4H_4NaO_7Sb$.

محلول الأرسينيك (الزرنيخ) Arsenic، المُخفف، AsTS. كل واحد ميلي لتر يحتوي على 10 مكروغرام من الأرسينيك.

الإجراء: يخفف 1 مل من محلول الأرسينيك (الزرنيخ) المركز AsTS بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

ملاحظة: يجب أن يكون محلول الأرسينيك AsTS طازج التحضير.

محلول الأرسينيك (الزرنيخ) Arsenic، المُركز، AsTS.

الإجراء: يذاب 0.132 غ من ثُلاثي أُكسيد الأرسينيك (الزرنيخ) R في 6 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم sodium hydroxide (~80 غ/ل) TS، بالتسخين الخفيف. يخفف المحلول المُبرد بمقدار 20 مل من الماء، ويضاف 50 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS ومقدار كاف من الماء لإنتاج 100 مل.

ثُلاثي أكسيد الأرسينيك Arsenic trioxide R. As_2O_3 (SRIP، 1963، الصفحة 44).

كلوريد الباريوم Barium chloride R. $BaCl_2, 2H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 45).

محلول كلوريد الباريوم Barium chloride (50غ/ل) TS. محلول من كلوريد الباريوم R الحاوي قُرابة 52 غ/ل من $BaCl_2$ (ما يقارب 0.25 مول/ل).

محلول كلوريد الباريوم Barium chloride (0.5 مول/ل) VS. كلوريد الباريوم R، مذاب في الماء ليحتوي على 104.2 غ من $BaCl_2$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.5 مول/ل بالطريقة التالية: يوضع 10.0 مل من محلول حمض السلفوريك (0.5 مول/ل) VS في حوجلة، يخفف بمقدار 40 مل من الماء، تضاف قطرتان من محلول الثورين thorin (2 غ/ل) TS ، ويعاير ببطء بمحلول كلوريد الباريوم حتى اللون الضارب إلى الأحمر.

نترات الباريوم Barium nitrate R. $Ba(NO_3)_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 47).

محلول نترات الباريوم Barium nitrate (0.01 مول/ل) VS. الباريوم R، مذاب في الماء ليحتوي على 2.614 غ من $Ba(NO_3)_2$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.01 مول/ل بالطريقة التالية: يوضع 10.0 مل من محلول حمض السلفوريك (0.01 مول/ل) VS في حوجلة، يخفف بمقدار 40 مل من الماء، تضاف قطرتان من محلول الثورين thorin (2غ/ل) TS وقطرتان من محلول كلوريد ميثيل الثيونينيوم methylthioninium chloride (0.2 غ/ل) TS، ويعاير ببطء بمحلول نترات الباريوم حتى ينقلب اللون من الأصفر إلى القرنفلي.

أكسيد الباريوم Barium oxide R. BaO.

الوصف. كتلة أو مسحوق بلون أبيض إلى أبيض ضارب إلى الأصفر. يمتص النداوة وتُنائي أُكسيد الكربون عند التعرض للهواء.

التخزين. يخزن في حاويات ملغلقة بإحكام.

مستعلق سلفات الباريوم Barium sulfate suspension TS.

الإجراء. يمزج 15 مل من محلول كلوريد الباريوم (0.5 مول/ل) VS مع 55 مل من الماء و20 مل من محلول الإيثانول الخالي من السلفات (~750 غ/ل) TS، يضاف 5 مل من محلول سلفات البوتاسيوم (174 ملغ/ل) TS، ويخفف بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

ملاحظة. يجب أن يكون مستعلق سلفات الباريوم TS طازج التحضير.

خلاصة لحم البقر Beef extract R. ثمالة من مرق البقر يتم الحصول عليها باستخلاص طازج للحم بقر، سليم وعَثّ (مكتنز) بالطبخ بالماء وتبخير المَرق الناتج في درجة حرارة منخفِضة، عادة تحت ضغط منخفض حتى يتم الحصول على ثُمالة عجينية ثخينة.

صوديوم بنزيل البنسلين Benzylpenicillin sodium R. $C_{16}H_{17}N_2NaO_4S$. يحتوي على ما لا يقل عن 96.0% ولا يزيد عن 102.0% من $C_{16}H_{17}NaO_4S$، محسوبة بالرجوع إلى المادة المُجففة.

الوصف. مسحوق بلوري أبيض اللون أو أبيض تقريباً؛ عديم الرائحة أو برائحة نوعية خفيفة.

الذوبانية. يذوب في قُرابة 0.5 جزءاً من الماء؛ وغير ذَواب عملياً في الكلوروفورم R، ولا في الأثير R.

محلول صوديوم بنزيل البنسلين Benzylpenicillin sodium TS

الإجراء. يذاب 0.03 غ من صوديوم بنزيل البنسلين الصودي R في مقدار كافٍ من محلول دارئة الفُسفات، باهاء 7.0، TS، لإنتاج 10 مل. يحتوي هذا المحلول على ما لا يقل عن 3 ملغ/مل من صوديوم بنزيل البنسلين R.

حمض البور Boric acid R. H_3BO_3. يحتوي على ما لا يقل عن 99.0% من H_3BO_3.

الوصف. بلورات بيضاء اللون أو حراشف لؤلؤية لمّاعة نوعا ما أو مسحوق بلوري أبيض اللون.

الذوبانية. يذوب في 20 جزءاً من الماء، وفي 3 أجزاء من الماء الغالي، وفي 16 جزء من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

المواد غير الذوابة في الماء. يذاب 1.0 غ في 30 جزءاً من الماء؛ يكون المحلول رائقاً وبلا لون.

المواد غير الذَوابة في الإيثانول. يذاب 1.0 غ في 10 مل من محلول الإيثانول الغالي (~750 غ/ل) TS؛ يكون المحلول عكراً بشكل ضعيف لا أكثر.

المُقايسة assay. يذاب قُرابة 1غ، موزونة بمضبوطية، في 30 مل من الماء؛ ويضاف 50 مل من الغليسيرول R، المُستعدل مسبقاً على محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS، ويعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (1 مول/ل) VS، باستعمال محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS كمشعر. كل 1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (1 مول/ل) VS يكافئ 61.83 ملغ من H_3BO_3.

محلول حمض البور Boric acid (50 غ/ل) TS. محلول لحمض البور R الحاوي على قُرابة 50 غ/ل من H_3BO_3.

البروم Bromine R. Br_2 (SRIP، 1963، الصفحة 51).

محلول البروم Bromine TS1. محلول مشبع من البروم R.

محلول البروم Bromine AsTS.

الإجراء. يذاب 30 غ من بروميد البوتاسيوم R في 40 مل من الماء، ويضاف 30 غ من البروم R ويخفف بمقدار كاف من الماء لإنتاج 100 مل. المحلول يلبي الاختبار التالي: يبخر 10 مل حتى الجفاف تقريباً على حمام مائي، يضاف 50 مل من الماء، 10 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) AsTS، ومقدار كافٍ من محلول كلوريد القصديري stannous chloride AsTS لاختزال البروم المُتبقي، ويطبق الاختبار العام لأجل الأرسينيك (الزرنيخ). لا يكون لون اللطخة الناتجة أكثر شدة من ذلك الناتج عن لطخة 1– مل من المعياري، مظهرة بذلك على أن كمية الأرسينيك لا تزيد عن 1 مكروغرام/مل.

زرقة البروموفينول Bromophenol blue R. $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$ (SRIP، 1963، الصفحة 52).

محلول زرقة البروموفينول/ الإيثانول Bromophenol blue/ethanol TS.

الإجراء. يسخن 0.1 غ من زرقة البروموثيمول R مع 3.2 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.05 مول/ل) VS و5 مل من محلول الإيثانول (~710 غ/ل) TS؛ بعد أن يتم إنجاز المحلول، تضاف كمية كافية من محلول الإيثانول (~150 غ/ل) لإنتاج 250 مل.

المحلول المعياري الخزين البني Brown stock standard TS.

الإجراء. يضاف إلى 35.0 مل من محلول لون الكوبالت TS مقدار 17.0 مل من محلول لون النحاس TS، 0.8 مل

من محلول لون ثُنائي الكرومات TS، يخفف إلى 100.0 مل بمحلول لون الحديد TS، ويمزج.

كربونات الكالسيوم Calcium carbonate R1. $CaCO_3$ (SRIP، 1963، الصفحة 56).

كربونات الكالسيوم Calcium carbonate R2. $CaCO_3$. كربونات كالسيوم R1 بجودة مناسبة لتخدم كمِعياري أولي لأجل تقييس الإيديتات ثُنائية الصوديوم disodium edetate.

كلوريد الكالسيوم، اللاّمائي Calcium chloride, anhydrous,R [كلوريد الكالسيوم R]. $CaCl_2$ (SRIP،1963، الصفحة 58).

كلوريد الكالسيوم، المُميه (الهيدراتـي)، Calcium chloride, hydrated, R. $CaCl_2, 6H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 58)

محلول كلوريد الكالسيوم Calcium chloride (55 غ/ل) TS. محلول من كلوريد الكالسيوم المُميه R الحاوي على قُرابة 55 غ/ل من $CaCl_2$ (ما يقارب 0.5 مول/ل).

الكالكون Calcon R. ملح أُحادي الصوديوم لحمض 2-hydroxy-1-[(2-hydroxy-1-naphthyl)-azo] naphthalene-4-sulfonic acid؛ C.I أسود موردانت Mordant Black 17، C.I. رقم 15705، أسود زرقة الايريوكروم Eriochrome Blue Black R، الزرقة الداكنة السولوكروم Solochrom Dark Blue؛ $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$.

حمض الكالكون الكربوكسيلي Calcon carboxylic acid R. 2-Hydroxyl-1- (2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthyl-azo) -3-naphtoic acid؛ $C_{21}H_{14}N_2O_7S, 3H_2O$.

الوصف. مسحوق بلون بنـي عاتم بمسحة بنفسجية.

الذّوبانية. غير ذَواب عمليا في الماء؛ شحيح الذوبان في الميثانول R وفي الإيثانول (~750 غ/ل) TS؛ حر الذوبان في محاليل هيدروكسيدات القلويات alkali hydroxides.

مزيج مشعر حمض الكالكون الكربوكسيلي Calcon carboxylic acid indicator mixture R

الإجراء. يمزج 0.1 غ من حمض الكالكون الكربوكسيلي R مع 10 غ من سلفات الصوديوم اللاّمائية R.

مزيج مشعر الكالكون R.

الإجراء. يمزج 0.1 غ من الكالكون R مع 10 غ من سلفات الصوديوم اللاّمائية R.

ثُنائي أكسيد الكربون Carbon dioxide R. CO_2.

الوصف. غاز بلا لون؛ عديم الرائحة.

الذوبانية. ذَواب في قُرابة 1.3 جزءاً حجمياً من الماء.

ثُنائي سلفيد الكربون Carbon disulfide R. CS_2 (SRIP، 1963، الصفحة 62).

ثُنائي سلفيد الكربون Carbon disulfide IR. ثُنائي سلفيد الكربون R الذي يلبـي الاختبار التالي: يبدي طيف الامتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء لطبقة بثخانة 1.0 ملم، كما هو موصوف في الطريقة 4 تحت عنوان "قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة تحت الحمراء" (انظر الصفحة 45)، والمفحوص في المجال 4000 -670 cm^{-1} تماصاً لا يقل عن 0.1 في المجال 4000 -3030 cm^{-1}، 2635 - 2440 cm^{-1}، 2000-1755 cm^{-1}، و1265-935 cm^{-1}، وتماصاً لا يقل عن 0.17 في منطقة 800 - 715 cm^{-1}.

رباعي كلوريد الكربون Carbon tetrachloride R. CCl_4 (SRIP، 1963، الصفحة 63).

ـِنترات الأمونيوم والسيريوم Ceric ammonium nitrate R. $Ce(NO_3)_4, 2NH_4NO_3$.

الوصف. بلورات صغيرة أُحادية الميلان بلون أحمر ضارب إلى البرتقالي.

الذوبانية. ذَوابة جداً في الماء.

المواد غير الذوابة. يضاف إلى 5 غ، موزونة بمضبوطية، 10 مل من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، يحرك، ويضاف بحذر 90 مل من الماء للذوبان. يسخن حتـى الغليان ويهضم في دورق ملغطى على حمام مائي مدة 1 ساعة. يرشح إلى بوتقة ترشيح فارغة، يغسل بشكل كامل، ويجفف في درجة حرارة 105 م°. لا يزيد وزن الثمالة عن 2.5 ملغ.

المُقايسة. يذاب 2.5 غ، موزونة بمضبوطية والمسبقة التجفيف بالدرجة 85 م° مدة 24 ساعة، في 10 مل من محلول حمض السلفوريك (~190 غ/ل) TS ويضاف 40 مل من الماء. يضاف بضع قطرات من محلول أورثو- فينانثرولين *o*-phananthroline TS ويعاير ـِمحلول سلفات الحديدوز ferrous sulfate (0.1 مول/ل) VS. كل 1 مل من محلول سلفات الحديدوز (0.1 مول/ل) VS يكافئ 54.8 ملغ من $Ce(NO_3)_4, 2NH_4NO_3$.

محلول ـِنترات الأمونيوم والسيريوم Ceric ammonium nitrate TS.

الإجراء. يذاب 6.25 غ من ـِنترات الأمونيوم والسيريوم R في 10 مل من محلول حمض الِنتريك (15 غ/ل) TS.

عمر التخزين. يستعمل خلال 3 أيام من التحضير.

سلفات السيريوم Ceric sulfate R. عادة هي $Ce(SO_4)_2, 4H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 63).

محلول سلفات السيريوم Ceric sulfate (35 غ/ل) TS. محلول من سلفات السيريوم R الحاوي على قُرابة 33 غ/ل من $Ce(SO_4)_2$.

الفحم Charcoal R. (SRIP، 1963، الصفحة 64).

الكلورالوز Chloralose R. $C_8H_{11}C_3O_6$.

الوصف. مسحوق بلوري عديم اللون.
درجة حرارة الانصهار. قُرابة 187 م°.
التدوير البصري النوعي specific optical rotation. يستعمل محلول 50 ملغ/مل في الإيثانول (~750 غ/ل) TS؛ $[\alpha]_D^{20^\circ C} = +19^\circ$.

الكلور Chlorine R. Cl_2 (SRIP، 1963، الصفحة 65).

محلول الكلور Chlorine TS. محلول مشبع من الكلور R في الماء
ملاحظة: يجب أن يكون محلول الكلور TS طازج التحضير.

الكلوروفورم Chloroform R. $CHCl_3$ (SRIP، 1963، الصفحة 66).

حمض السيتيريك Citric acid R. $C_6H_8O_7, H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 69).

حمض السيتيريك Citric acid FeR. حمض سيتيريك R يلبـي الاختبار التالي: يذاب 0.5 غ من حمض السيتيريك R في 40 مل من الماء، يضاف 2 قطرة من حمض المركابتوأسيتيك mercaptoacetic acid R، يمزج، يجعل قلويا بمحلول الأمونيا (~100 غ/ل) FeTS وبخفف إلى 50 مل بالماء؛ لا ينتج لوناً قرنفلياً.

محلول حمض السيتيريك Citric acid FeTS. محلول لحمض السيتيريك FeR الحاوي على قُرابة 183 غ/ل من $C_6H_8O_7$.

محلول لون الكوبالت، المركز، Cobalt colour, strong, TS.
الإجراء. يذاب 8.0 غ من كلوريد الكوبالتوز cobaltous chloride R في 120 مل من حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، يرشح المحلول، إذا كان ذلك ضرورياً، ويعين التركيز من $CoCl_2,6H_2O$.
المقايسة assay. يخفف 5.0 مل بمقدار كاف من الماء لإنتاج 100 مل. ينقل 10 مل من هذا المحلول إلى حوجلة زجاجية مسدودة، يضاف 10 مل من الماء، 0.5 مل من محلول بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide (~60 غ/ل) TS و10 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (80 غ/ل) TS. يضاف بضع شرائح غليان boiling chips إلى الحوجلة، ويغلى محتوى الحوجلة حتـى تتفكك الزيادة من بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide بشكل كامل (ما يقارب 10 دقائق). تبرد الحوجلة، يضاف 20 مل من الماء، 1 غ من يوديد البوتاسيوم R، و25 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (2 مول/ل) VS. تغلق الحوجلة بسدادة وتترك لتركد حتـى تذوب الرسابة. يعاير اليود المُتحرر بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.01 مول/ل) VS باستعمال محلول النشا TS كمشعر. كل 1 مل من محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.01 مول/ل) VS يكافئ 2.380 ملغ من $CoCl_2, 6H_2O$.

محلول لون الكوبالت Cobalt colour TS. محلول يحتوي على 60.0 غ/ل من $CoCl_2, 6H_2O$.

الإجراء. يحضر محلول يحتوي على 6.000 غ من $CoCl_2, 6H_2O$ في 100 مل بتخفيف محلول لون الكوبالت المُركز TS بحمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، عند الضرورة.

كلوريد الكوبالتوز Cobaltous chloride R. $CoCl_2, 6H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 70).

ورق حمرة الكونغو Congo red paper R (SRIP، 1963، الصفحة 72).

محلول لون النحاس، المركز، Copper colour, strong, TS.

الإجراء. يذاب 8.0 غ من سلفات النحاس (II) R في 120 مل من محلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، يرشح المحلول، إذا كان ذلك ضرورياً، ويعين تركيز $CuSO_4, 5H_2O$.

المُقايسة. يخفف 5.0 مل بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل. ينقل 10 مل من هذا المحلول إلى حوجلة زجاجية ذات سدادة، يضاف 20 مل من الماء، و1 غ من يوديد البوتاسيوم R، و5 مل من حمض الأسيتيك الثلجي R. وبعد 10 دقائق، يعاير اليود المتحرر بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.01 مول/ل) VS، باستعمال محلول النشا TS كمشعر. كل 1 مل من محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.01 مول/ل) VS يكافئ 2.497 ملغ من $CuSO_4, 5H_2O$.

محلول لون النحاس Copper colour, TS. محلول يحتوي على 60.0 غ/ل من $CuSO_4, 5H_2O$.

الإجراء. يحضر محلول يحتوي على 6.000 غ من $CuSO_4,5H_2O$ في 100 مل بتخفيف محلول النحاس المركز TS بمحلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، إذا كان ذلك ضرورياً.

سلفات النحاس Copper (II) sulfate R. $CuSO_4, 5H_2O$. (SRIP، 1963، الصفحة 73).

محلول سلفات النحاس Copper (II) sulfate (160 غ/ل) TS. محلول سلفات النحاس (II) R الحاوي قُرابة 160 غ/ل من $CuSO_4$.

البنفسجية المتبلورة Crystal violet R. $C_{25}H_{30}ClN_3$. (SRIP، 1963، الصفحة 73).

محلول البنفسجية المتبلورة/حمض الأسيتيك Crystal violet/acetic acid TS. محلول بنفسجية متبلورة R مذاب في حمض الأسيتيك الثلجي R1 محتويا على قُرابة 5 غ/ل.

المُستنبت Culture medium Cm1.

الإجراء. يذاب 6.0 غ من البيتون المُجفف R، و4.0 غ من الهُضامة البنكرياسية للكازين pancreatic digest of casein R، و3.0 غ من خلاصة الخميرة yeast الذوابة في الماء R، و1.5 غ من خلاصة لحم البقر R، و1.0 غ من هيدرات الغلوكوز R، و10-20 غ من غِراء الآغار agar R في مقدار كاف من الماء لإنتاج 1000 مل.

ملاحظة: يجب أن يسمح مقدار غراء الآغار R المستعمل للمستنبت بأن يكون بصلابة كافية لدعم الاسطوانات أو ليسمح بقطع ثقوب دون حدوث دماع tearing لطبقة الهلام.

المُستنبت Culture medium Cm2.

الإجراء. يذاب 17.0 غ من الهُضامة البنكرياسية للكازين pancreatic digest of casein R، و3.0 غ من هضامة البابايين papaic digest لوجبة فول الصويا R soybean meal، 0.5 غ من كلوريد الصوديوم R، و2.5 غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية البوتاسيوم dipotassium hydrogen phosphate R، و2.5غ من هيدرات الغلوكوز R، و10 - 20 غ من غِراء الآغار agar R في قُرابة 500 مل من الماء. يسخن المحلول، ويضاف 10.0 غ من البوليسوربات polysorbate 80 R ويخفف فوراً بمقدار كاف من الماء لإنتاج 1000 مل.

ملاحظة: يجب أن يسمح مقدار غراء الآغار R المستعمل للمستنبت بأن يكون بصلابة كافية لدعم الاسطوانات أو ليسمح بقطع ثقوب دون حدوث دماع tearing لطبقة الهلام.

المُستنبت Culture medium Cm3.

الإجراء. يذاب 9.4 غ من البيتون المُجفف R، و4.7 غ من خلاصة الخميرة yeast الذوابة في الماء R، و2.4غ من خلاصة لحم البقر R، و10.0 غ من كلوريد الصوديوم R، و10.0 غ من هيدرات الغلوكوز R، و15-25 غ من غِراء الآغار agar R في مقدار كاف من الماء لإنتاج 1000 مل.

ملاحظة: يجب أن يسمح مقدار غراء الآغار R المستعمل للمستنبت بأن يكون بصلابة كافية لدعم الاسطوانات أو ليسمح بقطع ثقوب دون حدوث دماع لطبقة الهلام.

المُستنبت Culture medium Cm4. مستنبت مِركابتو أسيتات mercaptoacetate (ثيوغلكولات thioglycolate) السائل.

الإجراء. يسحق بشكل شامل في الهاون mortar بالترتيب التالي: 0.5 السيستين المُيسر L-cystine R ، و2.5 غ من كلوريد الصوديوم R، و5.5 غ من هيدرات الغلوكوز R، و0.75 غ من غِراء الآغار R، و5.0 غ من خلاصة الخميرة yeast الذوابة في الماء R و15.0 غ من الهضامة البنكرياسية للكازين pancreatic digest of casein R. يضاف حجم صغير من الماء الساخن، ينقل إلى حاوية مناسبة، ويضاف مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يكمل المحلول بالتسخين في حمام مائي غالي، مع الاهتمام بالتأكد من الانحلال التام للسيستين الميسر R. يضاف 0.3 مل من حمض مِركابتو أسيتيك R أو 0.5 غ من مِركابتو أسيتات الصوديوم R (يفضل الأخير لكونه مركباً أكثر ثباتية) ومقدار كافٍ من محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS بحيث أن الباهاء النهائي والمستنبت المُعقم سيكون 7.0 - 7.2. يعاد تسخين المحلول، ولكنه لا يغلى، يرشح، إذا كان ذلك ضرورياً، عبر قطعة صوف قطنية ويضاف 1.0 مل من محلول ريسازورين الصوديوم resazurin sodium (1 غ/ل) TS. يوزع المحلول في أوعية مناسبة ويعقم بالموصدة autoclaving مدة 18-20 دقيقة في درجة 121 م° ويبرد حالاً إلى 25 م°.

التخزين. بالدرجة 20-30 م°، مع تجنب التعريض الزائد للضوء.

ملاحظة: إذا تبدل لون القسم العلوي من المستنبت إلى القُرنفلي وزاد ذلك إلى خمس عمق المستنبت، فانه غير مناسب للاستعمال، ولكن يمكن إعادة تخزينه ثانية بالتسخين في البخار.

المُستنبت Culture medium Cm5. مستنبت هضامة الكازين- فول الصويا Soybean-casein digest medium.

الإجراء. يذاب في الماء 17.0 غ من الهُضامة البنكرياسية للكازين pancreatic digest of casein R، و3.0 غ من هضامة البابايين papaic digest لوجبة فول الصويا soyabean meal R، و0.5غ من كلوريد الصوديوم R، و2.5غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية البوتاسيوم R، و2.5 غ من هيدرات الغلوكوز R. يسخن المحلول بلطف، وبعدئذ يبرد إلى درجة حرارة الغرفة ويضاف مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يصحح باهاء المحلول بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS، إذا كان ذلك ضرورياً، بحيث أن الباهاء النهائي والمستنبت المعقم سيكون 7.1 - 7.5. يرشح، إذا كان ذلك ضرورياً لليصفو، يوزع المحلول في أوعية مناسبة ويعقم في المُوصدة مدة 18- 20 دقيقة بالدرجة 121 م°.

المُستنبت Culture medium Cm6. مستنبت مركابتو أسيتات mercaptoacetate (ثيوغلكولات thioglycolate) السائل مع البنسلیناز penicillinase.

الإجراء. يستعمل المستنبت Cm4 مع مقدار كافٍ من البنسلیناز المُعقم TS المُضاف لتعطيل نشاط بنسلين penicillin مادة الاختبار. يضاف محلول البنسلیناز TS إلى أوعية فردية تحتوي على المستنبت Cm4 العقيم باستعمال طريقة طاهرة. قبيل الاستعمال، أو قبيل زمن الاختبار، يحضن عدد تمثيلي من الأوعية بالمستنبت cm6 بالدرجة 30-32 م° مدة 24 - 48 ساعة ويفحص لأجل العقامة.

المُستنبت Culture medium Cm7. مستنبت هضامة كازين فول الصويا soybean-casein digest مع البنسلیناز penicillinase.

الإجراء. يستعمل المُستنبت Cm5 الذي أُضيف إليه 5.0 مل من البوليسوربات polysorbate R 80 قبل التعقيم وأُضيف إليه مقدار كافٍ من محلول البنسلیناز المعقم TS لتعطيل نشاط بنسلين مادة الاختبار. يضاف محلول البنسلیناز TS إلى أوعية فردية تحتوي على المستنبت المعقم Cm5، باستخدام طريقة طاهرة.

السيكلوهكسان Cyclohexane R. C_6H_{12} (SRIP، 1963، الصفحة 74).

السيستين المُيسر L-Cystine R. $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 75).

ثُنائي برومو ميثان Dibromomethane R. بروميد الميثيلين Methylene bromide، CH_2Br_2.

الوصف. سائل لا لون له أو بلون ضارب إلى الأصفر

المَزوجية miscibility. مزوج مع الإيثانول (~750 غ/ل) TS، الأثير R، والأسيتون R.

ثُنائي كلورو ميثان Dichloromethane R. كلوريد الميثيلين Methylene chloride، CH_2Cl_2.

الوصف. سائل رجراج، صاف لا لون له.

الامزوجية miscibility. مزوج بحرية مع الإيثانول (~750 غ/ل) TS والأثير R.

مجال الغليان. يقطُر ما لا يقل عن 95% بين 39 و41 م°.

الثُمالة بالتبخير residue on evaporation. يترك، بعد التبخير على حمام مائي والتجفيف بالدرجة 105 م°، ما لا يزيد عن 0.5 ملغ/مل.

محلول لون ثُنائي الكرومات، المُركز، Dichromate colour, strong, TS.

الإجراء. يذاب 6.0 غ من ثُنائي كرومات البوتاسيوم R في 120 مل من محلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، يرشح المحلول، إذا كان ذلك ضرورياً، ويعين تركيز $K_2Cr_2O_7$.

المُقايسة assay. يخفف 5.0 مل بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 50 مل. ينقل 10 مل من هذا المحلول إلى حوجلة زجاجية ذات سدادة، يضاف 10 مل من الماء، و2 غ من ثُنائي كربونات البوتاسيوم R، و20 مل من محلول حمض السلفوريك (~100 غ/ل) TS. تغلق الحوجلة بسدادتها بشكل مقَلقَل. عندما ينقطع تطور الغاز، يضاف 1 غ من يوديد البوتاسيوم R، تحفظ الحوجلة مدة 5 دقائق في مكان مظلم ويعاير اليود المتحرر بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS، باستعمال محلول النشا TS كمشعر. كل 1 مل من محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS يكافئ 4.904 ملغ من $K_2Cr_2O_7$.

محلول لون ثُنائي الكرومات Dichromate colour TS. محلول يحتوي على 4.904 غ/ل من $K_2Cr_2O_7$.

الإجراء. يحضر محلول يحتوي على 490.35 ملغ من $K_2Cr_2O_7$ في 100 مل بتخفيف محلول لون ثُنائي الكرومات المُركز TS بمحلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، إذا كان ذلك ضرورياً.

ثُنائي ايثيلين غليكول Diethylene glycol R. $C_4H_{10}O_3$.

الوصف. سائل لا لون له إلى متلون بالأصفر الخفيف وله رائحة خفيفة.

الامزوجية miscibility. مزوج بحرية مع الماء، الإيثانول (~750 غ/ل) TS، الأثير R والأسيتون R.

مجال الغليان. بين 240 و250 م°.

الكثافة الكتلية Mass density (Q_{20}). 1.117-1.120 كلغ/ل.

الحموضة. ينقل 60 غ إلى حوجلة مخروطية بسعة 250 مل، يضاف محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS ويعاير بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم/الإيثانول (0.02 مول/ل) VS، حتى اللون القُرنفلي الذي يبقى ثابتاً مدة 15 ثانية. يجب عدم استهلاك أكثر من 2.5 مل.

ثُنائي ميثيل فورماميد Dimethylformamide R. C_3H_7NO.

الوصف. سائل صاف لا لون له، برائحة مميزة.

الامزوجية miscibility. مزوج مع الماء ومع الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

مجال الغليان. يقطر ما لا يقل عن 25% بين 152 و156 م°.

الكثافة الكتلية Mass density (Q_{20}). 0.945-0.947 كلغ/ل.

الحموضة والقلوية. يذاب 1 غ في 10 مل من الماء، يضاف 2 قطرة من محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS؛ لا يتطلب أكثر من 0.2 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.01 مول/ل) VS لإنتاج اللون الأحمر. يضاف 0.3 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (0.01 مول/ل) VS و5 قطرات من محلول حمرة الميثيل/الإيثانول TS؛ ينتج لون برتقالي.

1,4-Di[2-(methyl-5-phenyloxazole)]benzene R Dimethyl-POPOP $C_{26}H_{20}N_2O_2$. مناسب للتعداد الوميضاني scintillation counting.

الديوكسان Dioxan R. 1,4-Dioxane، $C_4H_8O_2$.

تحذير. إنه لأمر خطير أن يعين مجال الغليان أو الثُمالة بالتبخير قبل أن يلجأ الاختبار لأجل البيروكسيدات.

الوصف. سائل صاف، عديم اللون.

الامزوجية miscibility. مزوج مع الماء والإيثانول (~750 غ/ل) TS والأثير R.

مجال الغليان. يقطر ما لا يقل عن 95% بين 101 و105 م°.

درجة الانصهار. يتصلب عندما يبرد في الثلج ولا يعود للانصهار تماماً في درجة حرارة أدنى من 10 م°.

الثمالة بالتبخير residue on evaporation. يبخر على حمام مائي ويجفف إلى الوزن الثابت في درجة حرارة 105م°؛ لا يترك ثُمالة أكثر من 0.1 ملغ/مل.

الكثافة الكتلية mass density (Q_{20}). قُرابة 1.031 كلغ/ل.

الماء water. يعين بطريقة كارل فيشر؛ لا يزيد عن 5.0 ملغ/مل

البيروكسيد peroxide. يضاف 5 مل إلى مزيج 1 غ من يوديد البوتاسيوم المُذاب في 10 مل من الماء، 5 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS، و2 مل من محلول النشا TS، ويمزج؛ لا ينتج أكثر من لون أزرق ضعيف أو بني.

ثُنائي فينيل بنزيدين Diphenylbenzidine R $C_{24}H_{20}N_2$

الوصف. مسحوق بلوري، أبيض أو متلون بالرمادي الخفيف.

الذوبانية. غير ذواب في الماء؛ شحيح الذوبان في الإيثانول (~750 غ/ل) TS والأسيتون R.

مجال الانصهار. 246-250 م°.

الرماد المُسلفَت sulfated ash. لا يزيد عن 1.0 ملغ/غ.

النترات nitrates. يذاب 8 ملغ في مزيج بارد من محلول حمض السلفوريك الخالي من النتروجين (~1750 غ/ل TS) و5 مل من الماء؛ المحلول لا لون له أو لا يكون بلون أكثر من الأزرق الشاحب جداً.

ثُنائي فينيل كاربازون Diphenylcarbazone R. $C_{13}H_{12}N_4O$ (SRIP، 1963، الصفحة 81).

محلول ثُنائي فينيل كاربازون/الإيثانول Diphenylcarbazone/ethanol TS. محلول من ثُنائي فينيل كاربازون R مذاب في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS يحوي قُرابة 1 غ/ل من $C_{13}H_{12}N_4O$.

ثُنائي فينيل الأثير Diphenyl ether R. أثير الفينيل، $C_{12}H_{10}O$.

الوصف. سائل عديم اللون.

المزوجية miscibility. غير مزوج مع الماء، مزوج بحرية مع حمض الأسيتيك الثلجي R ومع معظم المُذيبات العضوية.

درجة الغليان. قُرابة 259 م°.

مجال الانصهار. 26-28 م°.

ثُنائي فينيل أكسازول 2,5-Diphenyloxazole R. PPO، $C_{15}H_{11}NO$. مناسب لأجل التعداد الومضاني scintillation counting.

فُسفات الهيدروجين ثُنائية البوتاسيوم Dipotassium hydrogen phosphate R. K_2HPO_4 (SRIP، 1963، الصفحة 81).

إيديتات ثُنائية الصوديوم Disodium edetate R. $C_{10}H_{14}N_2NaO_8, 2H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 82).

محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم Disodium edetate (0.05 مول/ل) VS. إيديتات ثُنائية الصوديوم R، مذابة في الماء ليحتوي على 16.71 غ من $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق بطريقة مناسبة. تعد الطريقة التالية مناسبة: ينقل قُرابة 200 ملغ من كربونات الكالسيوم R2، موزونة بمضبوطية، إلى دورق بحجم 400 مل، يضاف 10 مل من الماء، ويحرك حركة دورانية لتشكيل روبة slurry. يغطى الدورق بزجاجة ساعة، ويدخل 2 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS من مِمص مدخل بين شفة الدورق وحافة زجاجة الساعة. يحرك محتوى الدورق بشكل دوراني لإذابة كربونات الكالسيوم. تغسل جوانب الدورق، والسطح الخارجي للمِمص، وزجاجة الساعة بالماء، ويخفف بالماء إلى قُرابة 100 مل. بينما يحرك المحلول، يفضل أن يحرك بمحراك مِغناطيسي،

يضاف قُرابة 30 مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم من خلال سحاحة burette بحجم 50 مل. يضاف 10 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (~70 غ/ل) TS و0.3 غ من مزيج مشعر الكالكون R أو من مزيج مشعر حمض الكالكون الكربوكسيلي R وتتابع المُعايرة بمحلول الإيديتات ثُنائية الصوديوم إلى اللون الأزرق لنقطة نهاية المُعايرة. كل 5.005 ملغ من كربونات الكالسيوم تكافئ 1 مل من محلول إيديتات ثُنائية الصوديوم (0.05 مول/ل) VS.

فُسفات الهيدروجين ثُنائية الصوديوم، اللاّمائية Disodium hydrogen phosphate, anhydrous, R [فُسفات الصوديوم، لا مائية، R]. Na_2HPO_4 (SRIP، 1963، الصفحة 193).

الإيثانول، منزوع الماء، Ethanol, dehydrated, R. C_2H_5OH (SRIP، 1963، الصفحة 85).

محلول الإيثانول Ethanol (~750 غ/ل) TS [إيثانول (95 في المائة) R] (SRIP، 1963، الصفحة 84).

محلول الإيثانول (~750 غ/ل)، الخالي من السلفات، Ethanol, sulfate-free, TS. محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS الذي يلبـي الاختبار التالي: يبخر 25 مل من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS إلى حجم قُرابة 2 مل، يضاف مزيج من 3 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS و42 مل من الماء، و5 مل من مستعلق سلفات الباريوم TS. يطبق كما هو موصوف في "الاختبار الحدي لأجل السلفات" (انظر الصفحة 113). يحتوي محلول الإيثانول (~750 غ/ل) الخالي من السلفات TS على ما لا يزيد عن 20 ميكروغرام/مل.

محلول الإيثانول (~710غ/ل) TS. محلول لقُرابة 950 مل من الإيثانول (~750غ/ل) TS المُخفف بالماء إلى 1000مل.

محلول الإيثانول (~375غ/ل) TS. محلول لقُرابة 525 مل من الإيثانول (~750غ/ل) TS المُخفف بالماء إلى 1000مل.

محلول الإيثانول (~150غ/ل) TS. محلول لقُرابة 210 مل من الإيثانول (~750غ/ل) TS المُخفف بالماء إلى 1000مل.

الأثير Ether R. $C_4H_{10}O$ (SRIP، 1963، الصفحة 85).

أسيتات الإيثيل Ethyl acetate R. $C_4H_8O_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 86).

أثير أحادي ايثيل غليكول الإيثيلين Ethylene glycol monoethyl ether R. $C_4H_{10}O_2$.

الوصف. سائل صافٍ، عديم اللون.

المَزوجية miscibility. مزوج مع الماء والإيثانول (~750 غ/ل) TS والأثير R والأسيتون R.

مجال الغليان. يقطر ما لا يقل عن 95% في درجة حرارة بين 133 و135 م°.

الكثافة الكتلية Mass density (Q_{20}). قُرابة 0.93 كلغ/ل.

سلفات الأمونيوم والحديديك Ferric ammonium sulfate R. $FeNH_4(SO_4), 12H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 88).

محلول سلفات الأمونيوم والحديديك Ferric ammonium sulfate (45 غ/ل) TS. محلول من سلفات الأمونيوم والحديديك R يحوي قُرابة 45 غ/ل من $FeNH_4(SO_4)_2$.

كلوريد الحديديك Ferric chloride R. $FeCl_3,6H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 88).

محلول كلوريد الحديديك Ferric chloride (25 غ/ل) TS. محلول من كلوريد الحديديك R يحوي قُرابة 27 غ/ل من $FeCl_3$.

سلفات الأمونيوم والحديدوز Ferrous ammonium sulfate R. $FeNH_4(SO_4)_2, 6H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 89).

محلول سلفات الأمونيوم والحديدوز Ferrous ammonium sulfate (1 غ/ل) TS. محلول من سلفات الأمونيوم والحديدوز R يحوي قُرابة 1 غ/ل من $FeNH_4(SO_4)_2$.

سلفات الحديدوز Ferrous sulfate R. $FeSO_4, 7H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 90).

محلول سلفات الحديدوز Ferrous sulfate (15 غ/ل) TS. محلول من سلفات الحديدوز R في ماء مغلي ومبرد بشكل طازج ليحتوي على قُرابة 15 غ/ل من $FeSO_4$ (ما يقارب 0.1 مول/ل).

ملاحظة. يجب أن يكون محلول سلفات الحديدوز (15 غ/ل) TSمحضراً طازجاً.

محلول سلفات الحديدوز Ferrous sulfate (0.1 مول/ل) VS.

الإجراء. يذاب 2.8 غ من سلفات الحديدوز R في 90 مل من ماء مغلي ومبرد بشكل طازج، وتضاف كمية كافية من محلول حمض السلفوريك (~1750 غ/ل) TS لإنتاج 100 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.1 مول/ل بحسب الطريقة التالية: يضاف إلى 40.0 مل من محلول سلفات الحديدوز 5 مل من محلول حمض الفُسفوريك (~1.440 غ/ل) TS ويعاير فوراً بمحلول بيرمنغانات البوتاسيوم potassium permanganate (0.02 مول/ل) VS.

ملاحظة. يقَيس مباشرة قبل الاستعمال.

محلول حمض الفورميك Formic acid (~1080 غ/ل) TS [حمض الفورميك R]. CH_2O_2 (SRIP، 1963، الصفحة 92) *d*~1.2.

الهُلام Gelatin R. هلام بنقاوة مناسبة.

محلول الهلام Gelatin TS. محلول من الهلام R المُذاب في دارئة الفُسفات، الباهاء 7.0، TS يحوي قُرابة 10غ/ل.

هيدرات الغلوكوز Glucose hydrate R. غلوكوبيرانوز أحادي الهيدرات

monohydrate of α-D-glucopyranose، $C_6H_{12}O_6, H_2O$. يحتوي على ما لا يقل عن 99.0% ولا يزيد عن

101.5% من $C_6H_{12}O_6$، محسوبة بالرجوع إلى المادة المُجففة.

الوصف. بلورات عديمة اللون أو مسحوق بلوري أو حبيبـي أبيض اللون؛ عديم الرائحة.

الذوبانية. ذَواب في قُرابة 1 جزءاً من الماء وفي قُرابة 60 جزءاً من الإيثانول (~750 غ/ل) TS؛ ذواب بصورة أكبر في الماء الغالي وفي الإيثانول الغالي (~750 غ/ل) TS.

الحموضة acidity. يذاب 5 غ في 50 مل من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R. انه يتطلب لأجل الاستعدال ما لا يزيد عن 0.5 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.02 مول/ل) VS، حيث يستخدم محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS كمشعر.

التدوير البصري النوعي specific optical rotation. يذاب 100 ملغ، مجففة مسبقاً إلى الوزن الثابت، في 1 مل من الماء، ويضاف بضع قطرات من محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS؛ $[\alpha]_D^{20^\circ C}$ = +52 to +53 .

النشا الذَواب أو السلفيت soluble starch or sulfates. يذاب 1غ في 10 مل من الماء ويضاف 1 قطرة من محلول اليود TS؛ يتلون المحلول باللون الأصفر.

الفقد بالتجفيف. يجفف حتـى الوزن الثابت في درجة 105 م°؛ لا يفقد أقل من 80 ملغ/غ ولا يزيد عن 100 ملغ/غ.

الرماد المُسلفَت sulfated ash. لا يزيد عن 1.0 ملغ/غ.

المُقايسة assay. يذاب قُرابة 0.1 غ، موزونة بمضبوطية، في 50 مل من الماء، يضاف 30 مل من محلول اليود (0.1 مول/ل) VS و10 مل من محلول كربونات الصوديوم (50 غ/ل) TS، ويترك ليركد مدة 20 دقيقة. يضاف 15 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (70 غ/ل) TS وتعاير زيادة اليود بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS، باستعمال محلول النشا TS كمشعر. ينجز تعيين شاهد وتجرى أية تصحيحات ضرورية. كل 1 مل من محلول اليود (0.1 مول/ل) VS يكافئ 9.008 ملغ من $C_6H_{12}O_6$.

الغليسيرول Glycerol R. Propane-1,2,3-triol مع مقادير صغيرة من الماء، $C_3H_8O_3$.

يحتوي على ما لا يقل عن 970 غ/كلغ من $C_3H_8O_3$.

الوصف. سائل صاف، عديم اللون تقريباً، شرابـي ومسترطب؛ عديم الرائحة.

المزوجية miscibility. مزوج مع الماء ومع الإيثانول (~750 غ/ل) TS؛ غير مزوج عملياً مع الأثير R ولا مع الكلوروفورم R.

الكثافة الكتلية Mass density (Q_{20}). لا تقل عن 1.256 كلغ/ل.

منسب الانكسار refractive index (n_D^{20}). لا يقل عن 1.469.

الأكرولين والمواد المُختزلة الأخرى. يمزج 1 مل مع 1 مل من محلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS ويسخن في حمام

مائي بالدرجة 6 م° مدة 5 دقائق؛ لا يتلون السائل بالأصفر. ينزع من الحمام المائي ويضاف 3 قطرات من محلول نترات الفضة (40 غ/ل) TS؛ لا يصبح السائل متلوناً خلال 5 دقائق.

الرماد المُسلفَت. لا يزيد عن 0.5 ملغ/مل.

الغليوكسال Glyoxal bis(2-hyroxyanil) R. 2,2′-(Ethanediylidenedinitrilo) diphenol، $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

الوصف. بلورات بيضاء

الذوبانية. ذَواب في محلول الإيثانول الساخن (~750 غ/ل) TS.

درجة الانصهار. 2.3-2.5 م°.

محلول الغليوكسال Glyoxal bis(2-hyroxyanil) TS. محلول من الغليوكسال Glyoxal bis(2-hyroxyanil) R مذاب في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS الحاوي على قُرابة 10 غ/ل من $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

محلول المعياري الخَزين الأخضر Green stock standard TS.

الإجراء. يضاف إلى 3.5 مل من محلول لون الكوبالت TS، 20.1 مل من محلول لون النحاس TS، و10.4 مل من محلول لون ثُنائي الكرومات TS، و 4.0 مل من محلول لون الحديد TS؛ يخفف إلى 1000 مل بمحلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، ويمزج.

الهيليوم Helium R. He. يحتوي على ما لا يقل عن 999.95 مل/ل من He.

المحلول الملحي الهيبارينـي Heparinized saline TS. محلول معقم من المحلول الملحي TS الحاوي على 50 وحدة دولية من الهيبارين في كل 1 مل.

محلول الهيستامين، المُركز Histamine, strong, TS. محلول يحتوي على 1.00 غ/ل من الهيستامين الأساس.

الإجراء. يذاب 138.1 ملغ، موزونة بمضبوطية، من فُسفات الهيستامين R أو 82.8 ملغ، موزونة بمضبوطية، من ثُنائي هيدروكلوريد الهيستامين R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 50.0 مل.

التخزين. يجب أن يخزن محلول الهيستامين المركز TS في درجة لا تزيد عن 4-10 م°، في قوارير زجاجية عاتمة ذات سدادات زجاجية مصنفرة، ومحمية من الضوء.

عمر التخزين. لا يستعمل مدة أطول من 30 يوماً.

محلول الهيستامين Histamin TS. محلول يحتوي على 1.0 ملغ/ل من الهيستامين الأساس.

الإجراء. يحضر محلول الهيستامين TS بتخفيف محلول الهيستامين المركز TS بكمية كافية من المحلول الملحي TS.

ملاحظة. يجب أن يكون محلول الهيستامين TSطازج التحضير.

ثُنائي هيدروكلوريد الهيستامين Histamine dihydrochloride R. $C_5H_9N_3,2HCl$. يحتوي على ما لا يقل عن 98.0%، ولا يزيد عن 101.0% من $C_5H_9N_3,2HCl$، محسوبة بالرجوع إلى المادة المُجففة.

الوصف. بلورات عديمة اللون أو مسحوق بلوري أبيض اللون؛ عديم الرائحة.
الذوبانية. حر الذوبان في الماء وفي الميثانول R؛ ذواب في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.
مجال الانصهار. 244-246 م°.
الفقد بالتجفيف. لا يزيد عن 5.0 ملغ/غ.
المقايسة. يذاب قُرابة 0.15 غ، موزونة بمضبوطية، في 10 مل من الماء. يضاف 5 مل من الكلوروفورم R و25 مل من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS. يعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.2 مول/ل) VS، باستخدام 0.5 مل من محلول الثيمول فثالئين/الإيثانول TS كمشعر. كل 1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.2 مول/ل) VS يكافئ 9.21 ملغ من $C_5H_9N_3,2HCl$.

فُسفات الهيستامين Histamine phosphate R. $C_5H_9N_3,2H_3PO_4$. يحتوي على ما لا يقل عن 98.0% ولا يزيد عن 101.0% من $C_5H_9N_3,2H_3PO_4$، محسوبة بالرجوع إلى المادة اللاّمائية.
الوصف. بلورات موشورية، طويلة، عديمة اللون؛ عديمة الرائحة. ثابتة في الهواء.
الذوبانية. ذَوابة في قُرابة 5 أجزاء من الماء؛ شحيحة الذوبان في محلول الإيثانول (~750غ/ل) TS.
درجة حرارة الانصهار. قُرابة 132 م°.
الماء water. يعين بطريقة كارل فيشر، باستعمال قُرابة 1.0 غ، المحتوى من الماء هو 50-60 ملغ/غ.
المقايسة. يذاب قُرابة 0.15 غ، موزونة بمضبوطية، في 10 مل من الماء. يضاف 5 مل من الكلوروفورم R و25 مل من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS. يعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.2 مول/ل) VS باستعمال 0.5 مل من محلول الثيمول فثالئين/الإيثانول TS كمشعر. كل 1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.2 مول/ل) VS يكافئ 15.36 ملغ من $C_5H_9N_3,2H_3PO_4$.

أكسيد الهولميوم Holmium oxide R. Ho_2O_3. يحتوي على ما لا يقل عن 99.9% من Ho_2O_3، تتكون الشوائب من Er_2O_3 وDy_2O_3.
الوصف. مسحوق بلون ضارب إلى الأحمر.
الذوبانية. غير ذَواب في الماء.

محلول بيركلورات الهولميوم Holmium perchlorate TS.
الإجراء. يذاب 40 غ من أكسيد الهولميوم R في مقدر كافٍ من محلول حمض البيركلوريك (~140 غ/ل) TS لإنتاج 1000 مل.

محلول حمض الهيدريوديك Hydriodic acid (~970 غ/ل) TS. [حمض الهيدريوديك R]. HI (SRIP، 1963، الصفحة 95).

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (~420 غ/ل) TS. [حمض الهيدروكلوريك، المُشبع، R]. (SRIP، 1963، الصفحة 96)؛ *d*~1.18.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (~250 غ/ل) TS. محلول لحمض الهيدروكلوريك (~420 غ/ل) TS في الماء، يحتوي على ما يقارب 250 غ/ل من HCl؛ *d*~1.12.

محلول حمض الهيدروكلوريك AsTS (250 غ/ل) Hydrochloric acid. محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS الذي يلبـي الاختبارين التاليين A وB:

A. يخفف 10 مل بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 50 مل، يضاف 5 مل من محلول ثيوسيانات الأمونيوم (75 غ/ل) TS ويحرك مباشرة؛ لا ينتج أي لون.

B. يضاف إلى 50 مل مقدار 0.2 مل من البروم AsTS، يبخر على حمام مائي حتـى يختزل إلى 16 مل، يضاف مقدار أكبر من محلول البروم AsTS إذا كان ضرورياً للتأكد من وجود زيادة منه، يستدل على ذلك من اللون، طوال مدة التبخير. يضاف 50 مل من الماء و5 قطرات من محلول كلوريد القصديري stannous chloride AsTS ويطبق الاختبار العام لأجل الأرسينيك (الزرنيخ). لا يكون لون اللطخة الناتجة أكثر شدة من ذلك الذي ينتج من 0.2 مل لُطخة مِعيارية، مظهرة على أن مقدار الأرسينيك لا يزيد على 0.05 مكروغرام/مل.

محلول حمض الهيدروكلوريك، القصيدري Hydrochloric acid, stannated (~250 غ/ل) AsTS .

الإجراء. يخفف 1 مل من محلول كلوريد القصديري AsTSبمقدار كافٍ من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) AsTS لإنتاج 100 مل.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (~70 غ/ل) TS.

الإجراء. يخفف 260 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل (ما يقارب 2 مول/ل)؛ *d*~1.035.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid ClTS. كل 1 ميلي لتر يحتوي على 50 مكروغرام من Cl.

الإجراء. يخفف 14.3 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (0.1 مول/ل)VS بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (2 مول/ل) VS. محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحتوي على 72.93 غ من HCl في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول /ل) VS.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (1 مول/ل) VS. محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل)

TS، يخفف بالماء ليحتوي على 36.47 غ من HCl في 1000 مل.

طريقة /التقييس standardization.يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 1 مول/ل بالطريقة التالية: يذاب قُرابة 1.5 غ، موزونة بمضبوطية، من كربونات الصوديوم اللاّمائية R، المُجففة مسبقاً بالدرجة 270 م° مدة 1 ساعة، في 50 مل من الماء ويعاير بمحلول حمض الهيدروكلوريك، باستعمال محلول برتقالية الميثيل/الإيثانول TS كمشعر. كل 52.99 ملغ من كربونات الصوديوم اللاّمائية R تكافئ 1 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول/ل) VS.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (0.5 مول/ل) VS. محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحتوي على 18.23 غ من HCl في 1000 مل.

طريقة /التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول /ل) VS.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (0.1 مول/ل) VS. محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحتوي على 3.647 غ من HCl في 1000 مل.

طريقة /التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول /ل) VS.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (0.015 مول/ل) VS. محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحتوي على 0.5470 غ من HCl في 1000 مل.

طريقة /التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول بإتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول /ل) VS.

محلول حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid (0.01 مول/ل) VS. محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحتوي على 0.3647 غ من HCl في 1000 مل.

طريقة /التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول بإتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول /ل) VS.

محلول بيروكسيد الهيدروجين Hydrogen peroxide (~60 غ/ل) TS. محلول في الماء يحتوي على قُرابة 60 غ من H_2O_2 في كل 1 لتر.

سَلفيد الهيدروجين Hydrogen sulfide R. H_2S (SRIP، 1963، الصفحة 98).

محلول سَلفيد الهيدروجين Hydrogen sulfide TS. محلول مشبع من سلفيد الهيدروجين R في الماء البارد.

ملاحظة. يجب أن يكون محلول سلفيد الهيدروجين TS طازج التحضير.

اليود Iodine R. I_2 (SRIP، 1963، الصفحة 101).

محلول اليود Iodine TS.

الإجراء. يذاب 2.6 غ من اليود R و3 غ من يوديد البوتاسيوم R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل (ما يقارب 0.1 مول/ل).

محلول اليود Iodine (0.1 مول/ل) VS. يذاب اليود R ويوديد البوتاسيوم R، في مقدار كاف من الماء ليحتوي على 25.38 غ من I و36.0 غ من KI في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.1 مول/ل بمعايرة 25.0 مل بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS، باستعمال محلول النشا كمشعر.

محلول اليود Iodine (0.02 مول/ل) VS. يذاب اليود R ويوديد البوتاسيوم R، في مقدار كاف من الماء ليحتوي على 5.076 غ من I و7.2 غ من KI في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول بإتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول اليود (0.1 مول/ل) VS.

محلول اليود Iodine (0.01 مول/ل) VS. يذاب اليود R ويوديد البوتاسيوم R، في مقدار كاف من الماء ليحتوي على 2.538 غ من I و3.6 غ من KI في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول بإتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول اليود (0.1 مول/ل) VS.

بروميد اليود Iodine bromide R. IBr

الوصف. بلورات بلون أسود ضارب إلى الأزرق أو أسود ضارب إلى البني.

الذوبانية. حر الذوبان في الماء، وفي محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS، والكلوروفورم R، والأثير R، وحمض الأسيتيك الثلجي R.

درجة حرارة الانصهار. قُرابة 40 م°.

التخزين. يخزن في مكان بارد، في حاوية محكمة الإغلاق، محمية من الضوء.

محلول بروميد اليود Iodine bromide TS.

الإجراء. يذاب 20 غ من بروميد اليود R في مقدار كافٍ من حمض الأسيتيك الثلجي R لإنتاج 1000 مل.

التخزين. يخزن في حاوية محكمة الإغلاق، محمية من الضوء.

محلول لون الحديد، المُركز Iron colour, strong, TS.

الإجراء. يذاب 6.6 غ من كلوريد الحديديك R في 120 مل من محلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS،

يرشح المحلول، إذا كان ذلك ضرورياً، ويعين تركيز $FeCl_3,6H_2O$.

المُقايسة assay. يخفف 5.0 مل بمقدار كاف من الماء لإنتاج 25.0 مل. ينقل 10.0 مل من هذا المحلول إلى حوجلة، ويضاف 60 مل من الماء. يصحح الباهاء إلى 2-3 بمحلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول/ل) VS ومحلول الأمونيا (~100 غ/ل) TS، باستعمال ورق حمرة الكونغو R. يسخن المحلول إلى ما يقارب 15 م°، ويعاير بمحلول إيديتات الصوديوم (0.05 مول/ل) VS، باستعمال 2 مل من محلول حمض السلفوساليسيليك sulfosalicylic acid (175 غ/ل) TS كمشعر، حتى يتبدل لون المحلول من الخفيف الليلكي إلى الأصفر القشي. كل 1 مل من محلول الإيديتات ثُنائية الصوديوم (0.05 مول/ل vs يكافئ 13.52 ملغ من $FeCl_3,6H_2O$.

محلول لون الحديد Iron colour TS. محلول يحتوي على 45.0 ملغ/مل من $FeCl_3,6H_2O$.

الإجراء. يحضر محلول يحتوي على 4.500 من $FeCl_3,6H_2O$. في 100 مل، يخفف محلول لون الحديد المُركز TS بمحلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، إذا كان ذلك ضرورياً.

محلول الحديد المعياري Iron standard FeTS.

الإجراء. يذاب 0.173 غ من سلفات الأمونيوم والحديديك R في 100 مل من الماء، يضاف 5 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS ومقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. كل 1 مل من هذا المحلول يحتوي على 20 مكروغرام من الحديد.

محلول كاشف كارل فيشر Karl Fischer reagent TS. محلول طازج التحضير يحتوي على حتى 5.0 ملغ/مل من الماء. يجب أن لا يستعمل المحلول إذا نقص المُكافئ المائي إلى أقل من 2.5 ملغ من الماء في كل 1 مل من الكاشف.

الاجراء. يذاب 63 غ من اليود R في 100 مل من البيريدين اللاّمائي anhydrous pyridine R، يبرد في الثلج، ويمرر ثُنائي أُكسيد الكبريت sulfur dioxide R في المحلول حتى يحدث كسب مقداره 32 غ من الوزن، يجب توخي الحذر لتجنب امتصاص النداوة الجوية. يضاف مقدار كافٍ من الميثانول منزوع الماء R لإنتاج 500 مل ويترك ليركد مدة 24 ساعة. يمكن أيضاً تحضير محلول كاشف كارل فيشر TS بمزج المحاليل المتوافرة تجارياً من ثُنائي أُكسيد الكبريت في البيريدين ومن اليود في الميثانول، اللذين يكونان ثابتين عندما يخزنان بشكل مناسب، على سبيل المثال، محميان من الضوء. المحلول الناتج يجب أن يستجيب للمتطلبات المذكورة لاحقاً.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من المحتوى الدقيق من الماء بالطريقة التالية: يضاف قُرابة 20 مل من الميثانول منزوع الماء R، إلى وعاء المُعايرة ويعاير حتى نقطة النهاية بمحلول كاشف كارل فيشر TS دون تسجيل الحجم المطلوب. يدخل بشكل ملائم مقدار مناسب من الماء، موزون بمضبوطية، ويعاير ثانية حتى نقطة النهاية بمحلول كاشف كارل فيشر TS، يسجل الحجم. يمكن أن يدخل الماء، على سبيل المثال، كمحلول في

الميثانول الجاف، أو تحت شكل أي مركب مميه hydrated. يحسب المُكافئ المائي من الكاشف مقدراً بالميلي غرام من الماء في كل 1 مل. يتدهور محلول كاشف كارل فيشر TS بشكل مستمر ويجب أن يقَيس مباشرة قُبيل الاستعمال، أو يومياً، بحسب ما هو مطلوب.

ملاحظة. يمكن استعمال الايثيلين غليكول أُحادي إيثيل الأثير Ethylene glycol monoethyl ether R في تحضير الكاشف بدلاً من الميثانول منزوع الماء R.

نِترات اللّانثانوم Lanthanum nitrate R. $La(NO_3)_3,6H_2O$. يحتوي على ما لا يقل عن 97.0% من $La(NO_3)_3,6H_2O$.

الوصف. بلورات عديمة اللون؛ ميوعة.

الذَوبانية. حرة الذوبان في الماء.

المُقايسة assay. يذاب 0.75 غ، موزونة بمضبوطية، في 25 مل الماء، ويضاف 3 مل من محلول حمض النِتريك (~130 غ/ل) TS، 3 غ من الميثينامين R، وقُرابة 20 ملغ من مزيج مشعر برتقالية الزايلينول xylenol orange R، ويعاير بمحلول إيديتات الصوديوم (0.05 مول/ل) VS حتـى يصبح المحلول بلون أصفر واضح. إذا حدث خبو في لون المشعر بالقرب من نهاية المُعايرة، يجب أن يضاف المزيد من الميثينامين R. كل 1 مل من محلول الإيديتات ثُنائية الصوديوم (0.05 مول/ل VS يكافئ 21.65 ملغ من $La(NO_3)_3,6H_2O$.

محلول نِترات اللّانثانوم Lanthanum nitrate TS.

الإجراء. يذاب 4.3 غ من نِترات اللّانثانوم R في 1 مل من محلول حمض النِتريك (~130 غ/ل) TS ومقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

محلول الرصاص، المُركز، Lead, strong, PbTS. كل 1 ميلي لتر يحتوي على 100 مكروغرام من الرصاص.

الإجراء. يذاب 0.1598 غ من نِترات الرصاص R في 5 مل من محلول حمض النِتريك (~1000 غ/ل) TS ومقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل.

محلول الرصاص، المُخَفف، Lead, dilute, PbTS. كل 1 ميلي لتر يحتوي على 10 مكروغرام من الرصاص.

الإجراء. يخفف 10 مل من محلول الرصاص المُركز PbTS بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

ملاحظة. يجب أن يكون محلول الرصاص المُخفف طازج التحضير.

أسيتات الرصاص Lead acetate R. $C_4H_6O_4Pb,3H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 105).

محلول أسيتات الرصاص Lead acetate (80 غ/ل) TS. محلول من أسيتات الرصاص R في ماء طازج الغلي حاوٍ على قُرابة 80 غ/ل من $C_4H_6O_4Pb$ (ما يقارب 0.25 مول/ل).

نِترات الرصاص Lead nitrate R. $Pb(NO_3)_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 107).

محلول ـنترات الرصاص Lead nitrate (0.05 مول/ل) VS. ـنترات الرصاص R، مذابة في الماء ليحتوي على قُرابة 16.56 غ من $Pb(NO_3)_2$ في 1000 مل.

طريقة /التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.05 مول/ل ـبتخفيف 25.0 مل بمقدار 200 مل من الماء، يضاف 10 مل من محلول دارئة الأمونيا TS وقُرابة 20 ملغ من مزيج مشعر أسود موردانت 11 R، ويعاير ـبمحلول إيديتات الصوديوم (0.05 مول/ل) VS.

بيركلورات الليثيوم Lithium perchlorate R. $LiClO_4$.

/الوصف. بلورات صغيرة.

/الذوبانية. حر الذوبان في الماء؛ شحيح الذوبان في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS، الأسيتون R، الأثير R، وأسيتات الإيثيل R.

محلول بيركلورات الليثيوم/حمض الأسيتيك Lithium perchlorate/acetic acid TS.

/الإجراء. يذاب 10.64 غ من بيركلورات الليثيوم R في مقدار كافٍ من حمض الأسيتيك الثلجي R1 لإنتاج 1000مل.

الماكروغول Macrogol 400 R. الإيثيلين عديد الغليكول 400. الماكروغول 400 R هو بلمر لأكسيد الإيثيلين والماء، يمثل بواسطة الصيغة $H(OCH_2CH_2)_nOH$، الذي يكون فيه متوسط قيمة n واقعاً بين 8.2 و9.1.

/الوصف. سائل عديم اللون (أو عديم اللون عملياً) لزج له رائحة مميزة خفيفة؛ مسترطب hygroscopic قليلاً.

/الوزن /الجزيئي /الوسطي average molecular weight. ينقل 2.1 غ من الماكروغول 400 R، موزونة بمضبوطية، إلى حوجلة ضغط، و25.0 مل من محلول أنهيدريد الفثاليك/البيريدين TS. تدخل السدادة في الحوجلة، تلف الحوجلة بشكل آمن بالقماش، وتغطس في حمام مائي في درجة حرارة مستقرة 96-100م°، إلى عمق المزيج في الحوجلة نفسه، مدة 1 ساعة. تنزع الحوجلة، ويعاد تثبيت لُفافة القماش، وتترك لتبرد في الهواء حتـى درجة حرارة الغرفة. يضاف إلى محتويات الحوجلة 50 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.5 مول/ل) VS و5 قطرات من محلول الفينول فثالئين/البيريدين TS. يعاير ـبمحلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.5 مول/ل) VS إلى نقطة النهاية القرنفلية اللون التـي تستمر ثابتة ما لا يقل عن 15 ثانية. ينجز تعيين الشاهد بطريقة مشابهة. يحسب الوزن الجزيئي الوسطي بمضاعفة الوزن بـ 4000، مقدراً بالغرام، لمادة الاختبار وتقسم النتيجة على قيمة الفرق بين الحجم، مقدراً بالميلي لتر، لمحلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.5 مول/ل) VS المُستهلك لأجل مادة الاختبار ولأجل تعيين الشاهد. يكون الوزن الجزيئي الوسطي بين 380 و420.

/الكثافة /الكتلية Mass density (Q_{20}). 1.110-1.140 كلغ/ل.

نقطة الانجماد Congealing point. بين 4 و8 م°، نقطة الانجماد هي الوسطي لأربع درجات حرارة مقروءة، بحيث لا تختلف الدرجتان العليا والدنيا عن بعضهما بما لا يزيد عن 0.4 م°.

قيمة الباهاء pH value. بين 4.5 و7.5، في محلول تركيز 50 غ/ل.

الحموضة أو القلوية acidity or alkalinity. يذاب 5.0 غ في 50 مل من الماء. تضاف بضع قطرات من محلول حمرة الفينول/الإيثانول TS. إذا انقلب لون المحلول إلى الأصفر، يعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (0.01 مول/ل) VS؛ إذا انقلب لون المحلول إلى الأحمر، يعاير بمحلول حمض الهيدروكلوريك (0.01 مول/ل) VS. يجب أن يستهلك ما لا يزيد عن 2.0 مل من محلول المُعايرة في كلا الحالتين.

الرماد المُسلفَت sulfated ash. لا يزيد عن 10 ملغ/غ.

المعادن (الفلزات) الثقيلة heavy metals. يمزج 4 غ، موزونة بمضبوطية، بمقدار 1 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS، ويخفف بالماء إلى 25 مل. يكون الحد 50 مكروغرام/غ.

حد الغليكولات أحادية وثنائية الايثيلين limit of monoethylene and diethylene glycols. يذاب 50 غ في 75 مل من ثنائي فينيل الأثير R في حوجلة تقطير بحجم 250 مل. يقطر ببطء تحت ضغط 100-250 باسكال (1-2 ملم زئبق) إلى المُستقْبِل المُدرج إلى 100 مل بتقسيمات كل منها 1 مل، حتى يتم جمع 25 مل من القُطارة. تضاف 25.0 مل من الماء إلى القُطارة، ترج حوجلة الاستقبال بقوة، وتترك الطبقتان لتنفصلا. تبرد الحاوية في حمام من الثلج حتى التصلب وتسهيل نزع طبقة ثنائي فينيل الأثير R. ترشح الطبقة المائية عبر ورق ترشيح إلى اسطوانة مدرجة ذات حجم 50 مل مزودة بسدادة زجاجية. يضاف إلى الرشاحة حجم مساوٍ من الأسيتونتريل طازج التقطير R، وترج الاسطوانة حتى الحصول على محلول. يمص 10 مل من المحلول وتضاف إلى 15 مل من محلول نترات الأمونيوم والسيريوم TS، يمزج، ويعين تماص المحلول الناتج خلال 2-5 دقائق في طول موجة قُرابة 525 نانومتر. يستعمل شاهد blank مكون من 15 مل من محلول نترات الأمونيوم والسيريوم TS و10 مل من محلول الأسيتونتريل (400 غ/ل) TS. يحضر محلول مِعياري بمزج 10 مل من محلول الأسيتونتريل (400 غ/ل) TS، الذي أُضيف إليه 30 ملغ من ثُنائي إيثيلين غليكول R، و15 مل من محلول نترات الأمونيوم والسيريوم TS ويعين التماص خلال 2-5 دقائق في طول موجة قُرابة 525 نانومتر، باستعمال الشاهد نفسه المذكور آنفاً. يجب أن لا يزيد تماص محلول الاختبار عن تماص محلول المِعياري.

أكسيد المغْنزيوم Magnesium oxide R. MgO.

الوصف. مسحوق أبيض، ناعم جداً.

الذوبانية. شحيح الذوبان جداً في الماء؛ غير ذَواب في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

سلفات المغْنزيوم Magnesium sulfate R. $MgSO_4,7H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 111).

ثُنائي أكسيد المَنغَنيز Manganese dioxide R. MnO_2 (SRIP، 1963، الصفحة 112).

ورق المنغنيز/الفضة Manganese/silver paper R.

الإجراء. يضاف إلى مزيج متساوي الحجم من محلول نترات الفضة (0.1 مول/ل) VS ومحلول سلفات المنغنيز (15 غ/ل) TS قطرة بعد قطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 مول/ل) VS حتى يتم إنتاج رسابة مستديمة، ويرشح. تنقع شرائط ورق الترشيح (يعد ورق واتمان Whatman رقم 1 مناسباً) مدة 15 دقيقة في المحلول، تجفف في درجة الحرارة المحيطة، وتحصن من الضوء ومن الأبخرة الحمضية أو القلوية. يجب أن يكون ورق المنغنيز/الفضة R عديم اللون.

اختبار لأجل التحسس test for sensitivity. يوضع في اسطوانة (مقياس مدرج) بسعة قُرابة 40 مل (ارتفاع قُرابة 80 ملم، القطر الداخلي قُرابة 30 ملم) 1.0 مل من محلول كلوريد الأمونيوم (10 مكروغرام/مل NH_4) TS. تضاف 9 مل من الماء و1 غ من أكسيد المغنزيوم R. تسد الحوجلة مباشرة باستعمال سدادة من البولي إيثيلين وضع أسفلها ورق المنغنيز/الفضة R. يحرك المحلول بحذر حركة دورانية بحيث أن جسيمات المغنزيوم لا تصبح بحالة تماس مع ورق الكاشف. تحفظ الاسطوانة في درجة حرارة 50-60 م° مدة 1 ساعة. ينتج لون رمادي واضح على ورق الكاشف.

سلفات المنغنيز Manganese sulfate R. $MnSO_4,H_2O$.

الوصف. بلورات بلون أحمر شاحب، شحيحة التزهر.

الذوبانية. ذَوابة في قُرابة 1 جزءاً من الماء و0.6 جزء من الماء الغالي؛ غير ذَوابة عملياً في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

محلول سلفات المنغنيز Manganese sulfate (15 غ/ل) TS.

سلفات منغنيز R، مذابة في الماء ليحتوي على 15.0 غ/ل من $MnSO_4$.

حمض المركابتوأسيتيك Mercaptoacetic acid R (حمض الثيوغليكوليك Thioglycolic acid R). $C_2H_4O_2S$ (SRIP، 1963، الصفحة 206).

أسيتات الزئبق Mercuric acetate R. $C_4H_6HgO_4$. (SRIP، 1963، الصفحة 112).

محلول أسيتات الزئبق/ حمض الأسيتيك Mercuric acetate/acetic acid TS.

الإجراء. يُذاب 50 غ من أسيتات الزئبق R في مقدار كافٍ من حمض الأسيتيك الثلجي R1، الذي تم استعداله من قبل، إذا كان ذلك ضرورياً، على محلول البنفسجية المتبلورة/حمض الأسيتيك TS بمحلول حمض البيركلوريك (0.1 مول/ل) VS، لإنتاج 1000 مل.

بروميد الزئبق Mercuric bromide R. $HgBr_2$. (SRIP، 1963، الصفحة 113).

محلول بروميد الزئبق Mercuric bromide AsTS

الإجراء. يذاب 5 غ من بروميد الزئبق R في مقدار كافٍ من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS لإنتاج 100مل.

ورق بروميد الزئبق Mercuric bromide AsR.

الإجراء. تستعمل أوراق ترشيح بيضاء اللون، ملساء تزن 65-120 غ/م^2. يجب أن تكون نَخانة الورق مقدرة بالميلي متر مساوية رقمياً إلى الوزن المعبر عنه آنفاً تقريباً، مقسوماً على 400. تنقع أجزاء من ورق الترشيح، بعمق ما لا يقل عن 25 ملم، في محلول بروميد الزئبق AsTS، يبان السائل الزائد، ويعلق الورق فوق خيط غير معدني، ويترك ليجف، محمياً من الضوء.

التخزين. يخزن ورق بروميد الزئبق AsR في قوارير مسدودة في الظلام.

ملاحظة. يجب أن لا يستعمل الورق الذي تعرض إلى ضوء الشمس أو إلى أبخرة الأمونيا لأنه ينتج لُطخة شاحبة أو لا ينتج أية لُطخة على الإطلاق.

نِترات الزئبق Mercuric nitrate R. $Hg(NO_3)_2,H_2O$.

تحذير. تعدّ نِترات الزئبق R سامة.

الوصف. مسحوق بلوري، أبيض أو أصفر خفيف اللون، ميوع deliquescent.

الذَوبانية. ذَواب في الماء بوجود كمية صغيرة من حمض النِتريك (~1000 غ/ل) TS.

محلول نِترات الزئبق Mercuric nitrate (0.01 مول/ل) VS.

الإجراء. يذاب قُرابة 3.5 غ، موزونة بمضبوطية، من نِترات الزئبق R في مزيج من 5 مل من محلول حمض النِتريك (~1000 غ/ل) TS و500 مل من الماء، يخفف بالماء حتـى 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.01 مول/ل بالطريقة التالية: ينقل 20.0 مل إلى حوجلة مخروطية، ويضاف 2 مل من محلول حمض النِتريك (~1000 غ/ل) TS و2 مل من محلول سلفات الأمونيوم والحديديك (45 غ/ل) TS. يبرد إلى أدنـى من 20 م°، ويعاير بمحلول ثيوسيانات الأمونيوم (0.01 مول/ل) VS إلى أول ظهور لون بنـي ثابت.

أكسيد الزَئبق، الأصفر Mercuric oxide, yellow, R. HgO (SRIP، 1963، الصفحة 114).

محلول سلفات الزئبق Mercuric sulfate TS.

الإجراء. يمزج 5 غ من أكسيد الزئبق الأصفر R بمقدار 40 مل من الماء، أثناء التحريك، ويضاف 20 مل من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، ومن ثم يضاف 40 مل من الماء ويحرك حتـى تمام الذَوبان.

الميثانول مْنزوع الماء Methanol, dehydrated, R. الميثانول R الذي يلبـي المتطلب التالي: الماء، لا يزيد عن 1.0 ملغ/غ.

الميثانول Methanol R. CH_3OH (SRIP، 1963، الصفحة 117).

الميثينامين Methenamine R. سداسي الميثيلين رباعي الأمين Hexamethylenetetramine، $C_6H_{12}N_4$. يحتوي على ما لا يقل على 99.0% من $C_6H_{12}N_4$.

الوصف. بلورات عديمة اللون أو مسحوق بلوري؛ عديم الرائحة.

الذوبانية. ذواب في الماء ووفي محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

الحموضة والقلوية. يذاب 2.5 غ في 25 مل من الماء. يضاف إلى 10 مل مقدار 3 قطرات من محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS؛ ينتج لون قُرنفلي، الذي يتبدل إلى الأحمر بعد إضافة 1 قطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (0.1 مول/ل) VS. يضاف إلى قُسامة 10 مل أخرى 3 قطرات من محلول زرقة البروموثيمول/الإيثانول TS؛ ينتج لون أزرق، يتبدل إلى الأزرق الضارب إلى الأخضر بعد إضافة 3 قطرات من محلول حمض الهيدروكلوريك (0.1 مول/ل) VS.

الرماد المُسلفت sulfated ash. لا يزيد عن 0.5 ملغ/غ.

المُقايسة. يذاب قُرابة 1.5 غ، موزونة بمضبوطية، في 10 مل من الماء، يضاف 50 مل من محلول حمض السلفوريك (0.5 مول/ل) VS، ويغلى حتـى تصبح رائحة الفورمالدهيد غير محسوسة. تعاير الزيادة من الحمض بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS، باستعمال محلول حمرة الميثيل/الإيثانول TS كمشعر. كل 1 مل من محلول حمض السلفوريك (0.5 مول/ل) VS يكافئ 35.05 ملغ من $C_6H_{12}N_4$.

برتقالية الميثيل Methyl orange R. الملح الصودي لحمض 4′-dimethylaminoazobenzene-4-sufonic acid. $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ (SRIP، 1963، الصفحة 117).

محلول برتقالية الميثيل/الإيثانول Methyl orange/ethanol TS.

الإجراء. يذاب 0.04 غ من برتقالية الميثيل R في مقدار كافٍ من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS لإنتاج 1000مل.

حمرة الميثيل Methyl red R. 4′-Dimethylaminobenzene-2-carboxylic acid، $C_{15}H_{15}N_3O_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 118).

محلول حمرة الميثيل/الإيثانول Methyl red/ethanol TS.

الإجراء. يذاب 25 مع من حمرة الميثيل R في مزيج من 0.95 مل محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.05 مول/ل) VS و5 مل من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS، يسخن المحلول بشكل خفيف وبعد التبريد يخفف بمقدار كاف من الإيثانول (~375 غ/ل) TS لإنتاج 250 مل.

محلول حمرة الميثيل/كلوريد الميثيل ثيونيوم Methyl red/methylthionium chloride TS.

الإجراء. يمزج 20 مل من محلول حمرة الميثيل R بتركيز 0.5 ملغ/مل في الإيثانول (~750 غ/ل) TS مع 0.4 مل من محلول كلوريد الميثيل ثيونيوم R بتركيز 20 ملغ/مل في الماء.

كلوريد الميثيل ثيونيوم Methylthionium chloride R. [زرقة الميثيلين methylene blue]. $C_{16}H_{18}ClN_3S,3H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 119).

محلول كلوريد الميثيل ثيونيوم Methylthionium chloride (0.2 غ/ل) TS.

الإجراء. يمزج 23 ملغ من كلوريد الميثيل ثيونيوم R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

أسود موردانت Mordant Black 11 R [أسود إريوكروم Eriochrome black R]. C.I. أسود موردانت 11، C.I. رقم 14645، أسود إريوكروم T، أسود سولوكروم Solochrome Black؛ الملح الصودي لـ 2-(2-hydroxy-6-nitro-4-sulfo-1-naphthylazo)-1-naphtol، $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ (SRIP، 1963، الصفحة 84).

مزيج مشعر أسود موردانت Mordant Black 11 indicator mixture R.

الإجراء. يمزج 1 غ من أسود موردانت 11 R مع 100 غ من كلوريد الصوديوم R.

2–نَفثول 2-Naphthol R [بيتا نفثول ß-naphthol R]. $C_{10}H_8O$. (SRIP، 1963، الصفحة 122).

محلول 2–نَفثول 2-Naphthol TS1.

الإجراء. يذاب 5 غ من 2–نفثول R، أُعيد بلورته حديثاً، في 40 مل محلول هيدروكسيد الصوديوم (~80 غ/ل) TS ويضاف مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

ملاحظة: يجب أن يكون محلول 2–نفثول TS1 حديث التحضير.

محلول حمض النِتريك Nitric acid (~1000 غ/ل) TS [حمض النِتريك (70 في المائة) R]. (SRIP، 1963، الصفحة 125)؛ *d*~1.14.

محلول حمض النِتريك Nitric acid (~130 غ/ل) TS.

الإجراء. يخفف 130 مل من محلول حمض النِتريك (~1000 غ/ل)TS بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل (ما يقارب 2 مول/ل)؛ *d*~1.07.

محلول حمض النِتريك Nitric acid (~15 غ/ل) TS.

الإجراء. محلول حمض النِتريك (~1000 غ/ل)TS ، مخفف بالماء ليحتوي على 15.0 غ/ل من HNO_3.

محلول حمض النِتريك Nitric acid (~3 غ/ل) TS.

الإجراء. محلول حمض النِتريك (~1000 غ/ل)TS ، مخفف بالماء ليحتوي على 3.0 غ/ل من HNO_3.

النِتروبَنزين Nitrobenzene R. $C_6H_5NO_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 128).

النيتروجين R. N_2 (SRIP، 1963، الصفحة 129).

الهُضامة البنكرياسية للكازين Pancreatic digest of casein R. (SRIP، 1963، الصفحة 132)

الهُضامة البابايينية لوجبة فول الصويا Papaic digest of soybean meal R. (SRIP، 1963، الصفحة 135).

البرافين، السائل Paraffin, liquid, R. (SRIP، 1963، الصفحة 135).

البنسليناز Penicillinase R. إنزيم enzyme، عادة ما يتم الحصول عليه من رشاحات مستنبتات ذَراري *العصوية الشمعية Bacillus cereus*، التـي لها خواص نوعية في تعطيل البنسلين بواسطة شطر الرابط الذي يربط نتروجين الثيازوليدين thiazolidine إلى كربون الكاربونيل المجاور ومن ثم إطلاق مجموعة كربوكسيل. انه يترسب من المحاليل المائية بواسطة الأسيتون R، محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS، والديوكسان R، ولكنه يتعطل بعد عدة ساعات من ملامسته هذه المُذيبات؛ انه سرعان ما يعطل بواسطة أسيتات الايثيل ethyl acetate R. بدلاً عن البنسليناز R يمكن أن يستعمل مباشرة أيضاً رشاحة عقيمة مستحصلة بتخمير الكائنات الحية المنتجة للبنسليناز في مستنبت مناسب، موصوف تحت عنوان "مستحضر البنسليناز Preparation of penicillinase".

الوصف. حبيبات أو قطع صغيرة، بلون بني، قابلة للسحق بسهولة.

الذَوبانية. حرة الذوبان في الماء، تشكل محلولاً عَميماً قليلاً.

مستحضر البنسليناز Preparation of penicillinase. يذاب 10 غ من الهُضامة البنكرياسية للكازين R، و2.7 غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم R، و5.9 غ من سترات الصوديوم R في 200 مل من الماء، تعدل القلوية حتـى باهاء 7.2 بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (~200 غ/ل) TS، ويخفف إلى 1000 مل بالماء. يذاب 0.4 غ من سلفات المغنزيوم R في 5 مل من الماء ويضاف 1 مل من محلول سلفات الأمونيوم والحديدوز (1 غ/ل) TS ومقدار كافٍ من الماء لإنتاج 10 مل. يعقم كلا المحلولين بالتسخين في الموصدة، يبرد، يمزج، ويوزعا حسب طبقات ضحلة في حواجل مخروطية ويلقح بذرية مناسبة (تعد *العصوية الشمعية Bacillus cereus*، NCTC 9946 مناسبة). تترك الحواجل للركود بدرجة حرارة 18-37 م° حتـى يظهر النمو ومن ثم يداوم على حرارة 35-37 م° مدة 16 ساعة، ترج باستمرار لتأكيد التعرض الأعظم للهواء. ينبذ السائل الطافي ويعقم بالترشيح عبر مرشح غِشائي مناسب.

محلول البنسليناز Penicillinase TS. محلول مائي عقيم للبنسليناز R.

لأجل اختبار نشاط محلول البنسليناز TS، تطبق "مقايسة البنسليناز Penicillinase assay". الزمن المُتطلب لأجل نزع لون اليود لا يزيد عن 36 ثانية.

مقايسة البنسليناز Penicillinase assay. تطبق المُقايسة في أنابيب اختبار من الزجاج البوروسيليكاتـي borosilicate glass، بطول 15 سم وبقطر داخلي قُرابة 20 ملم، مغموسة في حمام مائي بحرارة 30 ± 1م°. يجب

أن تكون جميع الكواشف بحرارة 30 م° قبل الاستعمال.

تضاف الكواشف إلى أنبوب الاختبار وفق الترتيب التالي: 1.6 مل من محلول الهلام gelatin TS، 0.4 مل من محلول البنسليناز TS المُراد اختباره، 1 قطرة من محلول النشا TS، و1 مل من محلول صوديوم بنزيل البنسلين TS، ينفخ الكاشف الأخير من مص بحجم 1 مل. تطلق الساعة المؤقتة وبعد 15 ثانية يضاف 2.0 مل من محلول اليود (0.01 مول/ل) VS، يسجل زمن نزع لون اليود اعتباراً من زمن إضافة محلول صوديوم بنزيل البنسلين TS. يحسب نشاط محلول البنسليناز TS من نتائج المُقايسة. يتوافق زمن نزع اللون خلال 36 ثانية بالضبط مع نشاط البنسليناز المُكافئ لمُعدل تفكك (بالدرجة 30 م° في باهاء 7.0) 220 ملغ من صوديوم بنزيل البنسيلين R في الساعة لكل 1 مل من محلول البنسليناز TS.

التخزين. يخزن بالدرجة بين 0 و2 م° ويستعمل خلال 2-3 أيام. عندما يجفف وهو في حالة التجمد ويحفظ في أمبولات مختومة، فيمكن أن يخزن محلول البنسليناز لعدة أشهر.

البيتون، المُجفف Peptone, dried, R. (SRIP، 1963، الصفحة 137).

البيتون Peptone R1. بيتون مجفف R يلبـي المتطلب التالي: يكون المحلول المعقم بالموصدة والمحتوي على 0.02 غ/مل صافياً ومتعادلاً أو متعادلاً تقريباً.

محلول البيتون Peptone (5 غ/ل) TS.

الإجراء. تذاب 5.0 غ من البيتون المُجفف R في الماء، مع التسخين، و7 غ من كلوريد الصوديوم R ويخفف بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعدل حتـى باهاء 8.0 - 8.4 ويغلى مدة 20 دقيقة. يرشح، يعدل حتـى باهاء 7.2 - 7.4، ويعقم بحفظه بالدرجة 115 م° مدة 30 دقيقة.

محلول البيتون Peptone (1 غ/ل) TS1.

الإجراء. يذاب 1.0 غ من البيتون R1 (أو ما يشابه هضامة ببسين نسيج حيوانـي) في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل، يرشح أو ينبذ ليصبح صافياً، يعدل إلى الباهاء 7.1 ± 0.2، يوضع 100 مل على أقسام في أوعية فردية، ويعقم بالحفظ بالدرجة 121 م° مدة 18 - 20 دقيقة.

محلول البيتون Peptone (1 غ/ل) TS2.

الإجراء. تذاب 1.0 غ من البيتون الجاف R في الماء، مع التسخين، و9 غ من كلوريد الصوديوم R ويخفف بمقدار كافٍ من الـماء لإنتاج 1000 مل. يعدل حتـى باهاء 8.0 - 8.4 ويغلى مدة 20 دقيقة. يرشح، يعدل إلى باهاء 7.2 - 7.4، ويعقم بالحفظ بالدرجة 115 م° مدة 30 دقيقة.

محلول حمض البيركلوريك Perchloric acid (~1170 غ/ل) TS. [حمض البيركلوريك (70 في المائة وزن/وزن)R]. (SRIP، 1963، الصفحة 137)؛ *d*~1.67.

محلول حمض البيركلوريك Perchloric acid (~140 غ/ل) TS. محلول حمض البيركلوريك (~1170 غ/ل) TS، مخففاً بالماء ليحتوي على 141 غ/ل من $HClO_4$؛ d~1.09.

محلول حمض البيركلوريك Perchloric acid (0.1 مول/ل) VS.

الإجراء. يضاف إلى 900 مل من حمض الأسيتيك الثلجي R1، في درجة حرارة قُرابة 25 م°، مقدار 8.2 مل من محلول حمض البيركلوريك (~1170 غ/ل) TS، يمزج، ويضاف 32 مل من أنهيدريد الأسيتيك acetic anhydride R، ويمزج ثانية. يبرد إلى درجة حرارة الغرفة، يضاف مقدار كافٍ من حمض الأسيتيك الثلجي R1، لإنتاج 1000 مل، ويترك للاستقرار مدة 24 ساعة.

الماء water. يعين المحتوى بطريقة كارل فيشر. إذا كان ذلك ضرورياً. يضاف مقدار كاف من الماء أو أنهيدريد الأسيتيك R لضبط المحتوى من الماء بين 0.1 و0.2 ملغ/مل، ويترك للاستقرار مدة 24 ساعة إضافية.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق بمعايرة 0.5 غ، موزونة بمضبوطية، من فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم potassium hydrogen phthalate R، المُجففة مسبقاً بالدرجة 120 م° مدة 2 ساعة، باستخدام الطريقة A، كما هو موصوف تحت عنوان *"المعايرة في الوسط اللامائي Non-aqueous titration"*، انظر الصفحة 127. كل 1 مل من محلول حمض البيركلوريك (0.1 مول/ل) VS يكافئ 20.42 ملغ من $C_8H_5KO_4$. تسجل درجة الحرارة التي تم إجراء التقييس فيها.

البترول، الخفيف Petroleum, light, R [بترول خفيف light petroleum R]. (SRIP، 1963، الصفحة 108).

أورثو فينانثرولين o-Phenanthroline R. 1,10-Phenanthroline، $C_{12}H_8N_2, H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة138).

محلول أورثو فينانثرولين o-Phenanthroline (1 غ/ل) TS.

الإجراء. يذاب 0.11 غ من أورثو فينانثرولين R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

محلول أورثو فينانثرولين o-Phenanthroline TS.

الإجراء. يذاب 0.7 غ من سلفات الحديدوز ferrous sulfate R في قُرابة 70 مل من الماء، يضاف قُرابة 1.5 غ من أورثو فينانثرولين R ومقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

الفينول Phenol R. C_6H_6O.

الوصف. كُتل بلورية أو بلّورات ابرية منفصلة أو متماسكة، عديمة اللون، أو بلون قُرنفلي خفيف تقريباً؛ الرائحة، مميزة. أكالة، تسبب شحوب الجلد والأغشية المخاطية.

الذوبانية. ذَوابة في قُرابة 15 جزءاً من الماء وفي قُرابة 100 جزء من البرافين السائل R؛ حرة الذوبان في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS والأثير R والكلوروفورم R.

كمالية المحلول Completenss of solution. يذوب 1.0 غ كاملاً في 15 مل من الماء في درجة حرارة 15 م°.

درجة حرارة الانجماد congealing temperature. لا تقل عن 40.5 م°.

الثُمالة من التبخير residue on evaporation. يبخر على حمام مائي ويجفَف حتـى الوزن الثابت في درجة حرارة 105 م°؛ لا يترك ما يزيد عن 0.5 ملغ/غ من الثُمالة.

الفينول فثالئين Phenolphthalein R. $C_{20}H_{14}O_4$ (SRIP، 1963، الصفحة 139).

محلول الفينول فثالئين/الإيثانول Phenolphthalein/ethanol TS.

الإجراء. يذاب 1.0 غ من الفينول فثالئين R في مقدار كافٍ من محلول الإيثانول (~750غ/ل) TS لإنتاج 100مل.

محلول الفينول فثالئين/البيريدين Phenolphthalein/pyridine TS.

الإجراء. يذاب 1.0 غ من الفينول فثالئين R في مقدار كافٍ من محلول البيريدين R لإنتاج 100 مل.

حمرة الفينول Phenol red R. فينول سلفون فثالئين Phenolsulfonphthalein، $C_{19}H_{14}O_5S$ (SRIP، 1963، الصفحة 139).

محلول حمرة الفينول/الإيثانول Phenol red/ethanol TS.

الإجراء. يذاب 0.05 غ من حمرة الفينول R في مزيج من 2.85 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.05 مول/ل) VS و5 مل من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS. يسخن المحلول بلطف وبعد التبريد يخفف بمقدار كافٍ من محلول الإيثانول (~150 غ/ل) TS لإنتاج 250 مل.

محلول دارئة الفُسفات، العقيم، باهاء 4.5، TS (Phosphate buffer, sterile, pH 4.5, TS).

الإجراء. يذاب 13.6 غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعقم المحلول مدة 20 دقيقة في الموصدة في درجة حرارة 120 م°، إذا كان ذلك ضرورياً، يعدل الباهاء إلى 4.45 - 4.55 بمحلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS أو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (~110 غ/ل) TS.

ملاحظة. يجب أن ينجز تعديل الباهاء pH، إذا كان ذلك ضرورياً، قبل تعقيم المحلول.

محلول دارئة الفُسفات، العقيم، باهاء 6.0، TS1 (Phosphate buffer, sterile, pH 6.0, TS1).

الإجراء. يذاب 2.0غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية البوتاسيوم dipotassium hydrogen phosphate R و8.0غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعقم المحلول مدة 20 دقيقة في الموصدة في درجة حرارة 120 م°، إذا كان ذلك ضرورياً، يعدل الباهاء إلى 5.95 - 6.05 بمحلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS أو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (~110غ/ل) TS.

ملاحظة. يجب أن ينجز تعديل الباهاء pH، إذا كان ذلك ضرورياً، قبل تعقيم المحلول.

محلول دارئة الفُسفات، العقيم، باهاء 6.0، TS2 (Phosphate buffer, sterile, pH 6.0, TS2).

الإجراء. يذاب 1.16 غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية الصوديوم اللاّمائية anhydrous disodium hydrogen phosphate R و7.96 غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعقم المحلول مدة 20 دقيقة في الموصدة في درجة حرارة 120 م°، إذا كان ذلك ضرورياً، يعدل الباهاء إلى 5.95 - 6.05 بمحلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS أو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (~110 غ/ل) TS.

ملاحظة. يجب أن ينجز تعديل الباهاء pH، إذا كان ذلك ضرورياً، قبل تعقيم المحلول.

محلول دارئة الفُسفات، العقيم، باهاء 6.0، TS3 (Phosphate buffer, sterile, pH 6.0, TS3).

الإجراء. يذاب 20.0 غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية البوتاسيوم dipotassium hydrogen phosphate R و8.0غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعقم المحلول مدة 20 دقيقة في الموصدة في درجة حرارة 120 م°، إذا كان ذلك ضرورياً، يعدل الباهاء إلى 5.95 - 6.05 بمحلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS أو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (~110 غ/ل) TS.

ملاحظة. يجب أن ينجز تعديل الباهاء pH، إذا كان ذلك ضرورياً، قبل تعقيم المحلول.

محلول دارئة معياري الفُسفات، باهاء 6.8، TS (Phosphate standard buffer, pH 6.8, TS).

الإجراء. يذاب 3.40 غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R و3.53 غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية الصوديوم اللاّمائية anhydrous disodium hydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء الخالي من ثُنائي أُكسيد الكربون لإنتاج 1000 مل.

محلول دارئة الفُسفات، باهاء 7.0، TS (Phosphate buffer, pH 7.0, TS).

الإجراء. يذاب 5.76 غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية الصوديوم اللاّمائية anhydrous disodium hydrogen phosphate R و3.53 غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء الخالي من ثُنائي أُكسيد الكربون لإنتاج 1000 مل.

محلول دارئة الفُسفات، العقيم، باهاء 7.0، TS (Phosphate buffer, sterile, pH 7.0, TS).

الإجراء. يذاب 5.76 غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية الصوديوم اللاّمائية anhydrous disodium hydrogen phosphate R و3.55 غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعقم المحلول مدة 20 دقيقة في الموصدة في درجة حرارة 120 م°، إذا كان ذلك ضرورياً، يعدل الباهاء إلى 6.95 - 7.05 بمحلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS أو محلول

هيدروكسيد البوتاسيوم (~110 غ/ل) TS.

ملاحظة. يجب أن ينجز تعديل الباهاء pH، إذا كان ذلك ضرورياً، قبل تعقيم المحلول.

محلول دارئة الفُسفات، العقيم، باهاء 7.2، TS (Phosphate buffer, sterile, pH 7.2, TS).

الإجراء. يذاب 6.80غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R و1.4غ من هيدروكسيد الصوديوم R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعقم المحلول مدة 20 دقيقة في الموصدة في درجة حرارة 120م°، إذا كان ذلك ضرورياً، يعدل الباهاء إلى 7.1 - 7.3 بمحلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS أو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (~110 غ/ل) TS.

ملاحظة. يجب أن ينجز تعديل الباهاء pH، إذا كان ذلك ضرورياً، قبل تعقيم المحلول.

محلول دارئة معياري الفُسفات، باهاء 7.4، TS (Phosphate standard buffer, pH 7.4, TS).

الإجراء. يذاب 1.18 غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R و4.30 غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية الصوديوم اللاّمائية anhydrous disodium hydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء الخالي من ثُنائي أُكسيد الكربون لإنتاج 1000 مل.

محلول دارئة الفُسفات، العقيم، باهاء 8.0، TS1 (Phosphate buffer, sterile, pH 8.0, TS1).

الإجراء. يذاب 16.73 غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية البوتاسيوم dipotassium hydrogen phosphate R و0.52غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعقم المحلول مدة 20 دقيقة في الموصدة في درجة حرارة 120م°، إذا كان ذلك ضرورياً، يعدل الباهاء إلى 7.9-8.1 بمحلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS أو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (~110 غ/ل) TS.

ملاحظة. يجب أن ينجز تعديل الباهاء pH، إذا كان ذلك ضرورياً، قبل تعقيم المحلول.

محلول دارئة الفُسفات، العقيم، باهاء 8.0، TS2 (Phosphate buffer, sterile, pH 8.0,TS2).

الإجراء. يذاب 8.95غ من فُسفات الهيدروجين ثُنائية الصوديوم اللاّمائية anhydrous disodium hydrogen phosphate R و0.50غ من فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم potassium dihydrogen phosphate R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل. يعقم المحلول مدة 20 دقيقة في الموصدة في درجة حرارة 120 م°، إذا كان ذلك ضرورياً، يعدل الباهاء إلى 7.9 - 8.1 بمحلول حمض الفُسفوريك (~1440 غ/ل) TS أو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (~110 غ/ل) TS.

ملاحظة. يجب أن ينجز تعديل الباهاء pH، إذا كان ذلك ضرورياً، قبل تعقيم المحلول.

حمض الفُسفوريك Phosphoric acid (~1440غ/ل) TS [حمض الفُسفوريك R]. (SRIP، 1963، الصفحة 141)؛

.*d*~1.7

خماسي أكسيد الفُسفور Phosphorus pentoxide R. P_2O_5 (SRIP، 1963، الصفحة 142).

أنهيدريد الفثاليك Phthalic anhydride R. $C_8H_4O_3$.

الوصف. ابر بيضاء اللون عنقودية الشكل.

الذَوبانية. شحيحة الذوبان في الماء، أكثر ذَوباناً في الماء الحار؛ ذَوابة في محلول الإيثانول (~750غ/ل) TS وفي الأثير R.

درجة الانصهار. قُرابة 130 م°.

محلول أنهيدريد الفثاليك/البيريدين Phthalic anhydride/pyridine TS.

الإجراء. يضاف 42 غ من أنهيدريد الفثاليك R، موزونة بمضبوطية، إلى 300 مل من البيريدين الطازج التقطير R (بالجريان الرجوعي مع أُكسيد الباريوم R) الذي يحتوي على أقل من 1 ملغ/مل من الماء في حوجلة زجاجية ذات سدادة بحجم 1000 مل. تستعمل حوجلة عاتمة أو يمنع بطريقة أُخرى من التعرض للضوء. يخض بشدة حتـى الحصول على محلول كامل، ويترك ليركد طوال الليل لأجل استكمال التفاعل.

ملاحظة: يجب أن يكون محلول أنهيدريد الفثاليك/البيريدين TS طازج التحضير.

البوليسوربات 80 R (Polysorbate 80 R). الاستر الأحادي لحمض الأوليك oleic acid والغليكول ثُلاثي عديد الإيثيلين tripolyethylene-glycol 300-sorbitan ether.

الوصف. سائل زيتـي، بلون ليمونـي إلى كهرمانـي.

المزوجية miscibility. مزوج مع الماء، منتجاً محلولاً عديم الرائحة وعديم اللون تقريباً. مزوج مع محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS، أسيتات الايثيل R، وزيوت نباتية؛ غير مزوج مع الزيوت المعدنية.

أسيتات البوتاسيوم Potassium acetate R. $C_2H_3KO_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 144).

محلول أسيتات البوتاسيوم Potassium acetate TS.

الإجراء. يذاب 100غ من أسيتات البوتاسيوم R في مقدار كافٍ من حمض الأسيتيك الثلجي R لإنتاج 1000 مل.

بيكربونات البوتاسيوم Potassium bicarbonate R. $KHCO_3$ (SRIP، 1963، الصفحة 145).

بروميد البوتاسيوم Potassium bromide R. KBr (SRIP، 1963، الصفحة 148).

بروميد البوتاسيوم Potassium bromide IR. بروميد البوتاسيوم R الذي يلبـي الاختبار التالي: يملك طيف الامتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء للقرص المُحضر كما هو موصوف في الطريقة 3 تحت عنوان "قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة تحت الحمراء Spectrophotometry in the infrared region" (انظر الصفحة45، من بروميد البوتاسيوم R، المُجفف سابقاً في الدرجة 250 م° مدة 1 ساعة، خطاً قاعدياً مستوياً في المجال 670 - 4000 cm^{-1}؛ لايظهر ذُرى تماص أعظمية أكبر من 0.1 فوق الخط القاعدي، باستثناء الذُرى العائدة إلى الماء في

3440 وcm^{-1} 1630.

محلول بروميد البوتاسيوم Potassium bromide (100غ/ل) TS. محلول من بروميد البوتاسيوم R يحوي قُرابة 100 غ من KBr في اللتر.

كلوريد البوتاسيوم Potassium chloride R. KCl (SRIP، 1963، الصفحة 151).

كلوريد البوتاسيوم Potassium chloride IR. كلوريد البوتاسيوم R الذي يلبـي الاختبار التالي: يملك طيف الامتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء للقرص المُحضر كما هو موصوف في الطريقة 3 تحت عنوان "قياس الطيف الضوئي في منطقة الأشعة تحت الحمراء Spectrophotometry in the infrared region" (انظر الصفحة 45، من كلوريد البوتاسيوم R، المُجفف سابقاً في الدرجة 250 م° مدة 1 ساعة، خطاً قاعدياً مستوياً في المجال cm^{-1} 4000 -670؛ لا يظهر ذُرى تماص أعظمية أكبر من 0.1 فوق الخط القاعدي، باستثناء الذُرى العائدة إلى الماء في 3440 وcm^{-1} 1630.

محلول كلوريد البوتاسيوم Potassium bromide (350 غ/ل) TS. المحلول المُشبع من كلوريد البوتاسيوم R يحوي قُرابة 350 غ/ل من KCl.

ثُنائي كرومات البوتاسيوم Potassium dichromate R. $K_2Cr_2O_7$ (SRIP، 1963، الصفحة 154).

ثُنائي كرومات البوتاسيوم Potassium dichromate R1. ثُنائي كرومات البوتاسيوم R الحاوية على ما لا يقل عن 99.9% من $K_2Cr_2O_7$.

محلول ثُنائي كرومات البوتاسيوم Potassium dichromate TS.

الإجراء. يذاب قُرابة 60 ملغ، موزونة بمضبوطية ومجففة مسبقاً في الدرجة 130 م°، من ثُنائي كرومات البوتاسيوم R1 في مقدار كافٍ من محلول حمض السلفوريك (0.005 مول/ل) VS لإنتاج 1000.0 مل.

محلول ثُنائي كرومات البوتاسيوم Potassium dichromate (0.0167 مول/ل) VS. ثُنائي كرومات البوتاسيوم R، مذابة في الماء ليحتوي على 4.904 غ من $K_2Cr_2O_7$ في 1000 مل.

فُسفات ثُنائية الهيدروجين والبوتاسيوم Potassium dihydrogen phosphate R. KH_2PO_4 (SRIP، 1963، الصفحة 155).

فيري سيانيد البوتاسيوم Potassium ferricyanide R. $K_3Fe(CN)_6$ (SRIP، 1963، الصفحة 156).

محلول فيري سيانيد البوتاسيوم Potassium ferricyanide (10 غ/ل) TS.

الإجراء. يغسل قُرابة 1 غ من فيري سيانيد البوتاسيوم البلوري R بقليل من الماء وتذاب البلورات المغسولة في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

ملاحظة: يجب أن يكون محلول فيري سيانيد البوتاسيوم (10 غ/ل) TS طازج التحضير.

فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم Potassium hydrogen phthalate R. $C_8H_5KO_4$ (SRIP، 1963، الصفحة

.(157

محلول مِعياري فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم Potassium hydrogen phthalate standard TS .

الإجراء. يذاب 10.21 غ من فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم R، المُجففة سابقاً في الدرجة 120 م°، في مقدار كافٍ من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R لإنتاج 1000 مل. يعرف باهاء pH هذا المحلول على أنه يمتلك القيمة 4.00 في الدرجة 15 م°.

طُرطُرات الهيدروجين والبوتاسيوم Potassium hydrogen tartarate R. $C_4H_5KO_4$ (SRIP، 1963، الصفحة 158).

محلول مِعياري طُرطُرات الهيدروجين والبوتاسيوم Potassium hydrogen tartarate standard TS.

الإجراء. يضاف 2 غ من طُرطُرات الهيدروجين والبوتاسيوم R إلى 100 مل من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R المُحتواة في حوجلة ذات سدادة زجاجية وترج الحوجلة بعنف. تترك حرارة المحلول لتصل إلى حرارة الغرفة، يترك الجزء المُتصلب ليرقد، وينزع بالترشيح أو بالإبانة decantation.

ملاحظة. يجب أن يكون محلول مِعياري طُرطُرات الهيدروجين والبوتاسيوم TS طازج التحضير.

هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium hydroxide R. KOH (SRIP، 1963، الصفحة 159).

محلول هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium hydroxide (~110 غ/ل) TS. محلول من هيدروكسيد البوتاسيوم R يحوي قُرابة 112 غ/ل KOH (ما يقارب 2 مول/ل).

محلول هيدروكسيد البوتاسيوم/الإيثانول Potassium hydroxide/ethanol TS1.

الإجراء. يذاب 40 غ من هيدروكسيد البوتاسيوم R في 20 مل من الماء ويضاف مقدار كافٍ من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS لإنتاج 1000 مل. يترك ليركد طوال الليل، ويسكب السائل الصافي.

محلول هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium hydroxide (1 مول/ل) VS. هيدروكسيد البوتاسيوم R، مذاباً في الماء ليحتوي على 56.10 غ من KOH في 1000 مل.

طريقة التقييس. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 1 مول/ل بالطريقة التالية: يجفف قُرابة 5 غ من فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم R في الدرجة 105 م° مدة 3 ساعات ويوزن بمضبوطية. إذا كانت فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم بشكل بلورات كبيرة، يجب أن تسحق قبل التجفيف. تذاب في 75 مل من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R وتعاير بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم ، باستعمال محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS كمشعر. كل 0.2042 غ من فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم يكافئ 1 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (1 مول/ل) VS. يجب أن يعاد تقييس المحاليل المِعيارية لهيدروكسيد البوتاسيوم بشكل متواتر.

التخزين. تمتص محاليل الهيدروكسيدات القلوية ثُنائي أكسيد الكربون عندما تعرض للهواء. لذلك يجب أن تخزن

في قوارير ذات سدادات غير زجاجية مناسبة، محكمة، مزودة بأنبوب مملوء بجير الصودا soda lime R.

محلول هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium hydroxide (0.5 مول/ل) VS. هيدروكسيد البوتاسيوم R، مذاباً في الماء ليحتوي على 28.05 غ من KOH في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان هيدروكسيد البوتاسيوم (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium hydroxide (0.1 مول/ل) VS. هيدروكسيد البوتاسيوم R، مذاباً في الماء ليحتوي على 5.610 غ من KOH في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان هيدروكسيد البوتاسيوم (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد البوتاسيوم/الإيثانول Potassium hydroxide/ethanol (0.5 مول/ل) VS. هيدروكسيد البوتاسيوم R، مذاباً في محلول الإيثانول (~710 غ/ل) TS ليحتوي على 28.05 غ من KOH في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.5 مول/ل بالطريقة التالية: يخفف 25.0 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (0.5 مول/ل) VS بمقدار 50 مل من الماء ويعاير بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم/الإيثانول (1 مول/ل) VS، باستعمال محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS كمشعر.

محلول هيدروكسيد البوتاسيوم/الإيثانول Potassium hydroxide/ethanol (0.02 مول/ل) VS. هيدروكسيد البوتاسيوم R، مذاباً في محلول الإيثانول (~710 غ/ل) TS ليحتوي على 1.122 غ من KOH في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد البوتاسيوم/الإيثانول (0.5 مول/ل) VS.

يوديد البوتاسيوم Potassium iodide R. KI (SRIP، 1963، الصفحة 161).

يوديد البوتاسيوم Potassium iodide AsR. يوديد البوتاسيوم R الذي يلبـي الاختبار التالي: يذاب 10 غ من يوديد البوتاسيوم R في 25 مل من حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) AsTS و35 مل من الماء، يضاف 2 قطرة من محلول كلوريد القصديري stannous chloride AsTS ويطبق الاختبار العام لأجل الأرسينيك؛ لا تنتج لُطخة مرئية.

محلول يوديد البوتاسيوم Potassium iodide (80 غ/ل) TS. محلول ليوديد البوتاسيوم R يحتوي على قُرابة 83 غ/ل من KI (ما يقارب 0.5 مول/ل).

نترات البوتاسيوم Potassium nitrate R. KNO_3 (SRIP، 1963، الصفحة 162).

نتريت البوتاسيوم Potassium nitrite R. KNO_2.

الوصف. حبيبات أو أعواد بيضاء اللون أو بلون أصفر خفيف، ميوعة.

الذوبانية. ذوابة في 0.35 جزءاً من الماء؛ شحيحة الذوبان في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

محلول نِتريت البوتاسيوم Potassium nitrite (100 غ/ل) TS. محلول لِنتريت البوتاسيوم R يحتوي على قُرابة **100** غ/ل من KNO_2.

بيرمَنغانات البوتاسيوم Potassium permanganate R. $KMnO_4$ (SRIP، 1963، الصفحة 165).

محلول بيرمَنغانات البوتاسيوم Potassium permanganate (10 غ/ل) TS. محلول لبيرمنغانات البوتاسيوم R يحتوي على قُرابة 10 غ/ل من $KMnO_4$.

محلول بيرمَنغانات البوتاسيوم Potassium permanganate (0.02 مول/ل) VS. برمنغانات البوتاسيوم R، مذابة في الماء ليحتوي على 3.161 غ من $KMnO_4$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.02 مول/ل بالطريقة التالية: يذاب قُرابة 0.2غ، موزونة بمضبوطية، من أُكسالات الصوديومR، مجففه سابقاً حتـى الوزن الثابت في الدرجة 110م°، في 250 مل من الماء. يضاف 7 مل من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، يسخن حتـى درجة حرارة قُرابة 70 م° وعندها يضاف محلول البيرمنغانات من السحاحة ببطء، مع التحريك الثابت، حتـى ينتج لون قُرنفلي، الذي يدوم مدة 15 ثانية. يجب أن تكون درجة حرارة نهاية المُعايرة لا تقل عن 60 م°. كل 6.7 ملغ من أُكسالات الصوديوم يكافئ 1 مل من محلول بيرمنغانات البوتاسيوم (0.02 مول/ل) VS. يجب أن يعاد تقييس محاليل بيرمنغانات البوتاسيوم بشكل متواتر.

التخزين. يخزن المحلول في حاويات ملغلقة بإحكام، محمية من الضوء.

سلفات البوتاسيوم Potassium sulfate R. K_2SO_4 (SRIP، 1963، الصفحة 165).

محلول سلفات البوتاسيوم Potassium sulfate (174 ملغ/ل) TS.

الإجراء. يذاب 174 ملغ، موزونة بمضبوطية، من سلفات البوتاسيوم R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل.

رباعي أُكسالات البوتاسيوم Potassium tetraoxalate R. $C_4H_3KO_8,2H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 166).

محلول معياري رباعي أُكسالات البوتاسيوم Potassium tetraoxalate standard TS.

الإجراء. يذاب 25.42 غ من رباعي أُكسالات البوتاسيوم R في مقدار كافٍ من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R لإنتاج 1000 مل.

البيريدين Pyridine R. C_5H_5N (SRIP، 1963، الصفحة 169).

البيريدين، اللاّمائي، Pyridine, anhydrous, R. بيريدين R تم تجفيفه بتركه ليركد فوق هيدروكسيد الصوديوم R.

المحلول المعياري الخزين الأحمر Red stock standard TS.

الإجراء. يضاف إلى 40.5 مل من محلول لون الكوبالت TS، مقدار 6.1 مل من محلول لون النحاس TS، 6.3 مل من محلول لون ثُنائي الكرومات TS، 12.0 مل من محلول لون الحديد TS، يخفف إلى 100.0 مل بمحلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، ويمزج.

صوديوم الريسازورين Resazurin sodium R. $C_{12}H_6NNaO_4$ (SRIP، 1963، الصفحة 170).

محلول صوديوم الريسازورين Resazurin sodium (1 غ/ل) TS. محلول لصوديوم ريسازورين R يحتوي على قُرابة 1 غ/ل من $C_{12}H_6NNaO_4$.

ملاحظة. يجب أن يكون محلول صوديوم ريسازورين (1 غ/ل) TS طازج التحضير.

الريزرسينول Resorcinol R. 1,3-Dihydroxybenzene، $C_6H_6O_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 171).

محلول الريزرسينول Resorcinol TS. محلول للريزرسينول R يحتوي على 20 غ/ل من $C_6H_6O_2$.

محلول ملحي TS. محلول معقم من كلوريد الصوديوم R يحتوي على قُرابة 9 غ/ل من NaCl. يعد التعقيم بالتسخين في موصدة البخار في درجة 120 م° مدة 30 دقيقة مناسباً.

السيلينيوم Selenium R. Se (SRIP، 1963، الصفحة 172).

تحذير. تعد أبخرة السيلينيوم سامة.

هلامة السيليكا، المُجففة Silica gel, desiccant, R.

الوصف. SiO_2 عديم الشكل، مميه جزئياً، توجد بشكل حبيبات زجاجية بحجوم مختلفة. تغلل غالباً بمادة يتبدل لونها عندما تستفذ سعتها بامتصاص الماء. يمكن أن تتجدد المنتجات الملونة (بمعنى يمكن أن تسترجع سعتها لامتصاص الماء) بالتسخين في الدرجة 110 م° حتى يتخذ الهلام لونه الأصلي.

الفقْد بالإلهاب (الإشعال) loss on ignition. يلهب 2 غ، موزونة بمضبوطية، في الدرجة 950 ± 50 م° حتى الوزن الثابت؛ يفقد أكثر من 60 ملغ/غ.

امتصاص الماء water absorption. يوضع قُرابة 10 غ في قارورة فارغة موزونة، ويوزن. عندها توضع القارورة، منزوعة الغطاء، مدة 24 ساعة في حاوية مغلقة يبقى الغلاف الجوي فيها برطوبة نسبية 80% بوضعها في حالة توازن مع حمض سلفوريك بكثافة نسبية 1.19. يوزن ثانية؛ لا تقل الزيادة في الوزن عن 310 ملغ/غ.

نترات الفضة Silver nitrate R. $AgNO_3$ (SRIP، 1963، الصفحة 173).

محلول نترات الفضة Silver nitrate (40 غ/ل) TS. محلول نترات الفضة R يحتوي على قُرابة 42.5 غ/ل من $AgNO_3$ (ما يقارب 0.5 مول/ل).

محلول نترات الفضة Silver nitrate (0.1 مول/ل) VS. نترات الفضة R، مذابة في الماء ليحوي 16.99غ/ل من $AgNO_3$ في 1000 مل.

طريق /التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.1 مول/ل بالطريقة التالية: يخفف 40.0 مل من محلول ِنترات الفضة بمقدار 100 مل من الماء. يسخن المحلول ويضاف إليه ببطء، محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS، مع التحريك المتواصل، حتـى تكتمل رسابة الفضة. يغلى المزيج بحذر مدة قُرابة 5 دقائق، ومن ثم يترك في مكان مظلم حتـى ترقد الرسابة ويصبح السائل الطافي صافياً. تنقل الرسابة كاملة إلى بوتقة ترشيح فارغة وتغسل بأجزاء صغيرة من الماء الذي تم تحميضه بشكل طفيف ِبمحلول حمض ِالنتريك (~000 غ/ل) TS. تجفف الرسابة حتـى الوزن الثابت في الدرجة 110 م°. يحسب تركيز محلول ِنترات ِالفضة مقدراً ِبـ مول/ل من وزن كلوريد الفضة. يحمى كلوريد الفضة قدر الامكان من الضوء خلال التعيين.

جير الصودا Soda lime R. (SRIP، 1963، الصفحة 174).

أسينات الصوديوم Sodium acetate R. $C_2H_3NaO_2,3H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 176).

محلول أسينات الصوديوم Sodium acetate (150 غ/ل) TS. محلول لأسيتات الصوديوم R يحتوي على قُرابة 150 غ/ل من $C_2H_3NaO_2$.

سلفونات الآليزارين والصوديوم Sodium alizarinsulfonate R. حمرة الآليزارين S، الملح الصودي ِلـ : 3,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone-2-sulfonic acid؛ $C_{14}H_7NaO_7S,H_2O$.

/الوصف. مسحوق بنـي – أصفر أو أصفر – برتقالي.

/الذوبانية. حر الذوبان في الماء، منتجاً محلولاً أصفر اللون؛ قليل الذوبان في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

محلول سلفونات الآليزارين والصوديوم Sodium alizarinsulfonate (1 غ/ل) TS.

/الإجراء. يذاب 0.11 غ من سلفونات الآليزارين والصوديوم R في مقدار كاف من الماء لإنتاج 100 مل.

كربونات الهيدروجين والصوديوم Sodium hydrogen carbonate R. $NaHCO_3$ (SRIP، 1963، الصفحة177).

كربونات الصوديوم Sodium carbonate R. $Na_2CO_3,10H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 179).

كربونات الصوديوم، اللاّمائية Sodium carbonate, anhydrous R. Na_2CO_3 (SRIP، 1963، الصفحة 179).

محلول كربونات الصوديوم Sodium carbonate (50 غ/ل) TS. محلول كربونات الصوديوم R يحتوي على قُرابة 50 غ/ ل من Na_2CO_3 (ما يقارب 0.5 مول/ل).

محلول ِمَعياري كربونات الصوديوم Sodium carbonate standard TS.

/الإجراء. يذاب 2.64 غ من كربونات الصوديوم R و2.093 غ من كربونات الهيدروجين والصوديوم R في مقدار كافٍ من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R لإنتاج 1000 مل.

كلوريد الصوديوم Sodium chloride R. NaCl (SRIP، 1963، الصفحة 181).

سيترات الصوديوم Sodium citrate R. $C_6H_5Na_3O_7,2H_2O$.

يحتوي على ما لا يقل عن 99.0% من $C_6H_5Na_3O_7$، محسوبة بالرجوع إلى المادة اللاّمائية.
الوصف. مسحوق بلوري أو بلورات حبيبية، بيضاء اللون؛ عديم الرائحة. ميوعة قليلاً في الهواء الرطب.
الذوبانية. ذَواب في أقل من جزئين من الماء، غير ذَواب عملياً في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.
مظهر المحلول appearance of solution. يكون المحلول بتركيز 100 غ/ل صافياً وعديم اللون.
الماء water. يعين بطريقة كارل فيشر، تحفظ المادة بالتماس مع الميثانول منزوع الهيدروجين R مدة 15 دقيقة؛ لا يقل عن 110 ملغ/غ ولا يزيد عن 130 ملغ/غ.
المُقايسة. يذاب قُرابة 0.15 غ، موزون بمضبوطية، في 20 مل من حمض الأسيتيك الثلجي R، ويعاير بحمض البيركلوريك (0.1 مول/ل) VS كما هو موصوف تحت عنوان في "المُعايرة في الوسط اللاّمائي Non-aqueous Titration"، الطريقة A (انظر الصفحة 127). كل 1 مل من محلول حمض البيركلوريك (0.1 مول/ل) VS يكافئ 8.603 ملغ من $C_6H_5Na_3O_7$.

نتريت كوبالت الصوديوم R Sodium cobaltinitrite R. $Na_3Co(NO_2)_6$ (SRIP، 1963، الصفحة 182).

محلول نتريت كوبالت الصوديوم Sodium cobaltinitrite (100 غ/ل) TS. محلول لِنتريت كوبالت الصوديوم R يحتوي على قُرابة 100 غ/ل من $Na_3Co(NO_2)_6$.

فلوريد الصوديوم Sodium fluoride R. NaF (SRIP، 1963، الصفحة 183).

هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide R. NaOH (SRIP، 1963، الصفحة 185).

محلول هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide (~400 غ/ل) TS. محلول لهيدروكسيد الصوديوم R يحتوي على قُرابة 400 غ/ل من NaOH.

محلول هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide (~300 غ/ل) TS. محلول لهيدروكسيد الصوديوم R يحتوي على قُرابة 300 غ/ل من NaOH.

محلول هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide (~200 غ/ل) TS. محلول لهيدروكسيد الصوديوم R يحتوي على قُرابة 200 غ/ل من NaOH.

محلول هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide (~80 غ/ل) TS. محلول هيدروكسيد الصوديوم R يحتوي على قُرابة 80 غ/ل من NaOH (ما يقارب 2 مول/ل).

محلول هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide (1 مول/ل) VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 40.01 غ من NaOH في 1000 مل.
طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 1 مول/ل بالطريقة التالية: يجفف قُرابة 5 غ من فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم R في الدرجة 105 م° مدة 3 ساعات وتوزن بمضبوطية. إذا كانت

فثالات الهيدروجين والبوتايسيوم على شكل بلورات كبيرة، فيجب أن تسحق قبل التجفيف. يذاب في 75 مل من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R ويعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، باستعمال محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS كمشعر. كل 0.2042 غ من فثالات الهيدروجين والبوتايسيوم تكافئ 1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS. يجب أن يعاد تقييس محاليل هيدروكسيد الصوديوم بشكل متكرر.

التخزين. تمتص محاليل الهيدروكسيدات القلوية ثُنائي أكسيد الكربون عندما تعرض للهواء. لذلك يجب أن تخزن في قوارير ذات سدادات غير زجاجية مناسبة، تغلق جيداً، مزودة بأنبوب مملوء بجير الصودا R.

محلول هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide (0.2 مول/ل) VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 8.001 غ من NaOH في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide (0.1 مول/ل) VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 4.001 غ من NaOH في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.05 مول/ل) Sodium hydroxide VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 2.000 غ من NaOH في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.01 مول/ل) Sodium hydroxide VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 0.4001 غ من NaOH في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 مول/ل) VS، الخالي من الكربونات Sodium hydroxide, carbonate-free, VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 40.01 غ من NaOH في 1000 مل.

الإجراء. يذاب هيدروكسيد الصوديوم R، في الماء لإنتاج محلول بتركيز 400 - 600 غ/ل ويترك ليركد. مع توخي الحذر لتجنب امتصاص ثُنائي أكسيد الكربون، يسحب السائل الطافي الصافي ويخفف كما هو متطلب بماء خالٍ من ثُنائي أكسيد الكربون R.

الاختبار لأجل الكربونات test for carbonates . يعاير 45 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (1 مول/ل) VS بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات، باستعمال محلول الفينول فثالئين/ الإيثانول TS كمشعر. يضاف في نقطة النهاية مقدار كافٍ فقط من الحمض لإزالة اللون القُرنفلي (أحمر وردي) ويغلى لاختزال الحجم حتى 20 مل. يضاف ثانية مقدار كافٍ من الحمض، بينما يغلى، لإزالة اللون القُرنفلي ولمنع ظهوره ثانية باستمرار الغليان؛ لا يتطلب أكثر من 0.1 مل من الحمض.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 1 مول/ل بالطريقة التالية: يجفف قُرابة 5 غ من فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم R في الدرجة 105 م° مدة 3 ساعات وتوزن بمضبوطية. إذا كانت فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم على شكل بلورات كبيرة، فيجب أن تسحق قبل التجفيف. تذاب في 75 مل من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R ويعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات، باستعمال محلول الفينول فثالئين/الإيثانول TS كمشعر. كل 0.2042 غ من فثالات الهيدروجين والبوتاسيوم تكافئ 1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (1 مول/ل) VS. يجب أن يعاد تقييس محاليل هيدروكسيد الصوديوم بشكل متكرر.

التخزين. تمتص محاليل الهيدروكسيدات القلوية ثُنائي أكسيد الكربون عندما تعرض للهواء. لذلك يجب أن تخزن في قوارير ذات سدادات غير زجاجية مناسبة، تغلق جيداً، مزودة بأنبوب مملوء بجير الصودا R.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5 مول/ل) VS، الخالي من الكربونات Sodium hydroxide, carbonate-free, VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 20.00 غ من NaOH في 1000 مل.

الإجراء. الاختبار لأجل الكربونات وطريقة التقييس. يحضر المحلول، يجرى الاختبار، ويتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.2 مول/ل) VS، الخالي من الكربونات Sodium hydroxide, carbonate-free, VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 8.00 غ من NaOH في 1000 مل.

الإجراء، الاختبار لأجل الكربونات وطريقة التقييس. يحضر المحلول، يجرى الاختبار، ويجرى التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 مول/ل) VS، الخالي من الكربونات Sodium hydroxide, carbonate-free, VS. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 4.001 غ من NaOH في 1000 مل.

الإجراء، الاختبار لأجل الكربونات وطريقة التقييس. يحضر المحلول، يجرى الاختبار، ويجرى التحقق من التركيز

الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.2 مول/ل) VS، الخالي من الكربونات **Sodium hydroxide, carbonate-free, VS**. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 0.8001 غ من NaOH في 1000 مل.

الإجراء، الاختبار لأجل الكربونات وطريقة التقييس. يحضر المحلول، يجرى الاختبار، ويجرى التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (1 مول/ل) VS.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 مول/ل) VS، الخالي من الكربونات **Sodium hydroxide, carbonate-free, VS**. هيدروكسيد الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 0.4001 غ من NaOH في 1000 مل.

الإجراء، الاختبار لأجل الكربونات وطريقة التقييس. يحضر المحلول، يجرى الاختبار، ويجرى التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت محلول هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات (1 مول/ل) VS.

مِركابتوأسيتات الصوديوم Sodium mercaptoacetate R. (ثيوغليكولات الصوديوم Sodium thioglycolate R) $C_2H_3NaO_2S$.

الوصف. بلورات مسترطبة.

الذَوبانية. حر الذوبان في الماء؛ شحيح الذَوبان في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

نِتريت الصوديوم Sodium nitrite R. $NaNO_2$ (SRIP، 1963، الصفحة 189).

محلول نِتريت الصوديوم Sodium nitrite TS. محلول نِتريت الصوديوم R يحوي قُرابة 10 غ/ل من $NaNO_2$.

محلول نِتريت الصوديوم Sodium nitrite (0.1 مول/ل) VS. نِتريت الصوديوم R، مذاباً في الماء ليحوي 6.900 غ من $NaNO_2$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.1 مول/ل بالطريقة التالية: يوضع 50.0 غ من بيرمنغانات البوتاسيوم (0.02 مول/ل) VS في حوجلة ذات سدادة زجاجية، يخفف بمقدار 300 مل من الماء، يضاف 25 مل من محلول حمض السلفوريك (~100 غ/ل) TS و20.0 مل من محلول نِتريت الصوديوم. يترك المحلول ليركد مدة 10 دقائق. ثم يضاف 2 غ من يوديد البوتاسيوم R ويعاير بمحلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS، باستعمال محلول النشا TS كمشعر. ينجز تعيين الشاهد وتجرى التصحيحات الضرورية.

أكسالات الصوديوم Sodium oxalate R. $C_2Na_2O_4$ (SRIP، 1963، الصفحة 190).

سلفات الصوديوم، اللاّمائية، Sodium sulfate, anhydrous, R. Na_2SO_4 (SRIP، 1963، الصفحة 195)

سلفيد الصوديوم R Sodium sulfide. $Na_2S,9H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 195).

محلول سَلفيد الصوديوم TS Sodium sulfide.

الإجراء. يذاب 12 غ من سلفيد الصوديوم R في 25 مل من الماء ويضاف مقدار كافٍ من الغليسيرول R لإنتاج 100 مل.

رباعي بورات الصوديوم R Sodium tetraborate. البوراكس، $Na_2B_4O_7,10H_2O$.

الوصف. بلورات عديمة اللون، شفافة، أو مسحوق بلوري، أبيض اللون؛ عديم الرائحة.

الذَوبانية. ذواب في 20 جزءاً من الماء، وفي 0.6 جزءاً من الماء الغالي؛ شحيح الذوبان جداً في محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

قيمة باهاء محلول 0.01 مول/ل pH Value of a 0.01 mol/l solution. يذاب 0.3814 غ في الماء ويخفف إلى 100 مل، باستعمال ماء له باهاء 6.5-7.4. يجب أن يكون الباهاء من 9.15-9.20 في الدرجة 25 م°.

الكلوريدات Chlorides. يذاب 1.0 غ في 20 مل من الماء، يرشح إذا كان ذلك ضرورياً عبر مرشح خالٍ من الكلوريد، يضاف 1 مل من محلول حمض النِتريك (~1000 غ/ل) TS، ويستكمل العمل كما هو موصوف تحت عنوان "الاختبار الحَدي لأجل الكلوريدات Limit test for chlorides" (انظر الصفحة 112). يحوي رباعي بورات الصوديوم ما لا يزيد عن 250 مكروغرام/غ.

السلفات Sulfates. يذاب 0.5 غ في 20 مل من الماء، يضاف 2 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~70 غ/ل) TS، ويرشح. يستكمل العمل كما هو موصوف تحت عنوان "الاختبار الحَدي لأجل السلفات Limit test for sulfates" (انظر الصفحة 113). يحوي رباعي بورات الصوديوم ما لا يزيد عن 1.0 ملغ/غ.

محلول مِعياري رباعي بورات الصوديوم TS Sodium tetraborate standard.

الإجراء. يذاب 3.81 غ من رباعي بورات الصوديوم R في مقدار كافٍ من الماء الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون R لإنتاج 1000 مل.

التخزين. يخزن المحلول محمياً من ثُنائي أكسيد الكربون الجوي ويحفظ مسدوداً في كل الأوقات ما عدا عندما يستعمل فعلياً.

رباعي فينيل بورات الصوديوم R Sodium tetraphenylborate. $C_{24}H_{20}BNa$.

الوصف. مسحوق رخف، أبيض اللون أو تقريباً أبيض.

الذَوبانية. حر الذوبان في الماء والأسيتون R؛ غير ذَواب في النفط الخفيف light petroleum R.

قيمة الباهاء. باهاء محلول بتركيز 20 غ/ل، لا يقل عن 7.5.

محلول رباعي فينيل بورات الصوديوم (30 غ/ل) Sodium tetraphenylborate TS. محلول لرباعي فينيل بورات

الصوديوم R يحتوي على قُرابة 30 غ/ل من $C_{24}H_{20}BNa$.

ملاحظة. إذا كان ضرورياً، يحرك مدة 5 دقائق مع 1 غ من هيدروكسيد الألومينيوم R أو الفحم النباتـي R، ويرشح ليصفى.

ثيوغليكولات الصوديوم Sodium thioglycolate R. انظر **مركابتو أسينات الصوديوم R.**

ثيوسلفات الصوديوم Sodium thiosulfate R. $Na_2S_2O_3,5H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 197)

محلول ثيوسلفات الصوديوم Sodium thiosulfate (0.1 مول/ل) VS. ثيوسلفات الصوديوم R، مذابة في الماء ليحوي 15.82 غ من $Na_2S_2O_3$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.1 مول/ل بالطريقة التالية: ينقل 30.0 مل من ثُنائي كرومات البوتاسيوم (0.0167 مول/ل) VS إلى حوجلة ذات سدادة زجاجية ويخفف بمقدار 50 مل من الماء. يضاف 2 غ من يوديد البوتاسيوم R و5 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250غ/ل) TS، تسد وتترك لتركد مدة 10 دقائق. يخفف بمقدار 100 مل من الماء ويعاير اليود المتحرر بمحلول ثيوسلفات الصوديوم، باستعمال محلول النشا TS كمشعر. يجب أن يعاد تقييس محاليل ثيوسلفات الصوديوم بشكل متكرر.

محلول ثيوسلفات الصوديوم Sodium thiosulfate (0.05 مول/ل) VS. ثيوسلفات الصوديوم R، مذابة في الماء ليحوي 7.910 غ من $Na_2S_2O_3$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS.

محلول ثيوسلفات الصوديوم Sodium thiosulfate (0.01 مول/ل) VS. ثيوسلفات الصوديوم R، مذابة في الماء ليحوي 1.582 غ من $Na_2S_2O_3$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول ثيوسلفات الصوديوم (0.1 مول/ل) VS.

كلوريد القصديري Stannous chloride R. $SnCl_2, 2H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 198)**.**

محلول كلوريد القصديري Stannous chloride TS.

الإجراء. يذاب 330 غ من كلوريد القصديري R في 100 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS ومقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل.

محلول كلوريد القصديري Stannous chloride AsTS.

الإجراء. يحضر من محلول كلوريد القصديري TS بإضافة حجم مساوٍ من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) TS، يغلى ليصبح مساوياً للحجم الأصلي، ويرشح عبر ورق ترشيح دقيق الحبيبات fine-grained.

الاختبار لأجل الأرسينيك (الزرنيخ) test for arsenic. يضاف إلى 10 مل مقدار 6 مل من الماء و10 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك (~250 غ/ل) AsTS، ويقطر 16 مل. يضاف إلى القُطارة 50 مل من الماء وقطرتان من محلول كلوريد القصديري AsTS؛ عندها يطبق الاختبار العام لأجل الأرسينيك. لا يكون لون اللطخة الناتجة أكثر شدة من ذلك الناتج من 1-مل لطخة معيارية، يظهر على أن مقدار الأرسينيك لا يزيد عن 1 مكروغرام/مل.

النشا Starch R [نشا البطاطا R أو نشا الذُرة R]. (SRIP، 1963، الصفحة 199)**.**

النشا، الذَواب Starch, soluble, R(SRIP، 1963، الصفحة 99)**.**

محلول النشا Starch TS.

الإجراء. يمزج 0.5 غ من النشا R أو من النشا الذَواب R مع 5 مل من الماء، ويضاف هذا المحلول، مع التحريك الثابت، إلى مقدار كافٍ من الماء لإنتاج قُرابة 100 مل؛ يغلى مدة عدة دقائق، يبرد، ويرشح.

ملاحظة. يجب أن يكون محلول النشا TS طازج التحضير.

ورق النشا/اليود Starch/iodide paper R [ورق النشا-اليوديد starch-iodide paper R]. (SRIP، 1963، الصفحة 200)**.**

حمض السلفوساليسيليك Sulfosalicylic acid R. $C_7H_6O_6S,2H_2O$.

الوصف. بلورات تشبه الإبر، بلون أبيض أو قُرنفلي باهت.

الذَوبانية. ذَوابة في الماء وفي محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

المواد غير الذَوابة. يذاب 5.0 غ في 50 مل من الماء، يسخن إلى الغليان ويهضم في دورق مغطى على حمام مائي مدة 1 ساعة. يرشح عبر بوتقة ترشيح فارغة، يغسل بعناية، ويجفف في الدرجة 105 م°. لا يزيد وزن الثُمالة عن 1.0 غ.

الرماد المُسلفَت sulfated ash. يلهب بلطف 1.0 غ في بوتقة فارغة أو في طبق، من مادة غير البلاتين، حتـى يتفحم. يبرد، ترطب الثُمالة بمقدار 1 مل من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، ويلهب ثانية؛ لا يزيد عن 1.0 ملغ/غ.

محلول حمض السلفوساليسيليك Sulfosalicylic acid TS. محلول حمض السلفوساليسيليك R يحتوي على قُرابة 175 غ/ل من $C_7H_6O_6S$.

ثُنائي أكسيد الكبريت Sulfur dioxide R. SO_2 (SRIP، 1963، الصفحة 202)**.**

محلول حمض السلفوريك Sulfuric acid (~1760 غ/ل) TS [حمض السلفوريك R]**.** (SRIP، 1963، الصفحة 202) *d*~1.84.

محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، الخالي من النتروجين Sulfuric acid, nitrogen-free. محلول حمض

السلفوريك (~1760 غ/ل) TS الحاوي على ما لا يقل عن 1760 غ/ل من H_2SO_4 ويلبـي الاختبار لأجل النترات.

النترات Nitrates. يمزج 45 مل بمقدار 5 مل من الماء، يبرد، ويضاف 8 ملغ من ثُنائي فينيل بنزيدين R؛ يكون المحلول عديم اللون أو بلون لا يزيد عن الأزرق الشاحب جداً.

محلول حمض السلفوريك Sulfuric acid (~190 غ/ل) TS.

الإجراء. يمزج 1 حجماً من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS مع 9 حجوم من الماء، ويبرد. يحوي المحلول الناتج قُرابة 190 غ/ل من H_2SO_4؛ d~1.12..

محلول حمض السلفوريك Sulfuric acid (~100 غ/ل) TS.

الإجراء. يضاف 57 مل من محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS إلى مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل (ما يقارب 1 مول/ل)؛ d~1.065.

محلول حمض السلفوريك Sulfuric acid (~10 غ/ل) TS.

الإجراء. يمزج 100 مل من محلول حمض السلفوريك (~100 غ/ل) TS بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 1000 مل.

محلول حمض السلفوريك Sulfuric acid (0.5 مول/ل) VS. محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحوي 49.04 غ من H_2SO_4 في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.5 مول/ل بالطريقة التالية: يذاب قُرابة 1.5 غ، موزون بمضبوطية، من كربونات الصوديوم اللاّمائية R، مجففة سابقاً في الدرجة 270 م° مدة 1 ساعة، في 50 مل من الماء ويعاير بمحلول حمض السلفوريك، باستعمال محلول برتقالية الميثيل/الإيثانول TS كمشعر. كل 52.99 ملغ من كربونات الصوديوم اللاّمائية تكافئ 1 مل من محلول حمض السلفوريك (0.5 مول/ل) VS.

محلول حمض السلفوريك Sulfuric acid، (0.05 مول/ل) VS. محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحوي 4.904 غ من H_2SO_4 في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول حمض السلفوريك (0.5 مول/ل) VS.

محلول حمض السلفوريك Sulfuric acid (0.01 مول/ل) VS. محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحوي 0.9808 غ من H_2SO_4 في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول حمض السلفوريك (0.5 مول/ل) VS.

محلول حمض السلفوريك Sulfuric acid (0.005 مول/ل) VS. محلول حمض السلفوريك (~1760 غ/ل) TS، يخفف بالماء ليحتوي 0.4904 غ من H_2SO_4 في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول باتباع الطريقة الموصوفة تحت عنوان محلول حمض السلفوريك (0.5 مول/ل) VS.

بار ا–ـترفينيل *p*-Terphenyl R. 1,4-Diphenylbenzene، $C_{18}H_{14}$. مناسب للعد الومضاني.

حمض الثيوغليكوليك Thioglycolic acid R. انظر **حمض إمركابتوأسينيك Mercaptoacetic acid R.**

الثورين Thorin R. 2,7-Disodium 4-[(O-arsonophenyl)azo]-3-hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonate, $C_{16}H_{11}AsN_2Na_2O_{10}S_2$.

محلول الثورين Thorin (2 غ/ل) TS.

الإجراء. يذاب 0.2 غ من الثورين R في مقدار كافٍ من الماء لإنتاج 100 مل.

التخزين. يخزن المحلول محمياً من الضوء.

عمر التخزين. يستعمل خلال 1 أسبوع من التحضير.

ـنترات الثوريوم Thorium nitrate R. $Th(NO_3)_4,4H_2O$.

الوصف. بلورات بيضاء اللون، ميوعة بشكل خفيف.

الذوبانية. ذَوابة جداً في الماء وفي محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

محلول ـنترات الثوريوم Thorium nitrate (0.005 مول/ل) VS. ـنترات الثوريوم R، مذابة في الماء ليحوي 2.401 غ من $Th(NO_3)_4$ في 1000 مل.

طريقة التقييس standardization. يتم التحقق من التركيز الدقيق للمحلول 0.005 مول/ل بالطريقة التالية: ينقل 0.050 غ، موزونة بمضبوطية، من فلوريد الصوديوم R، مجففة سابقاً، إلى حوجلة ويذاب بمقدار كافٍ من الماء لإنتاج 250 مل. يضاف إلى 20.0 مل من هذا المحلول 0.6 مل من محلول سلفونات آليزارين الصوديوم (1 غ/ل) TS وبعدئذٍ، قطرة فقطرة، من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 مول/ل) VS حتـى يتبدل اللون من القُرنفلي إلى الأصفر. يضاف 5 مل من دارئة الأسيتات، باهاء 3.0، TS ويعاير بمحلول ـنترات الثوريوم حتـى يتبدل اللون من الأصفر إلى الأصفر الضارب إلى القُرنفلي. كل 0.8398 ملغ من فلوريد الصوديوم يكافئ 1 مل من محلول ـنترات الثوريوم thorium nitrate (0.005 مول/ل) VS.

الثيمول فثالئين Thymolphthalein R. $C_{28}H_{30}O_4$ (SRIP، 1963، الصفحة 207).

محلول الثيمول فثالئين/الإيثانول Thymolphthalein/ethanol TS.

الإجراء. يذاب 0.1 غ من الثيمول فثالئين R في 100 مل من محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS، ويرشح إذا كان

ذلك ضرورياً.

التولوين Toluene R. C_7H_8 (SRIP، 1963، الصفحة 209)**.**

أسيتات اليورانيل Uranyl acetate R. $C_4H_6O_6U,2H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 213)**.**

محلول أسيتات الزنك/ اليورانيل Uranyl/zinc acetate TS.

الإجراء. يذاب 10 غ من أسيتات اليورانيل R بالتسخين مع 50 مل من الماء و5 مل من محلول حمض الأسيتيك (~300 غ/ل) TS؛ يذاب 30 غ من أسيتات الزنك R بالتسخين مع 30 مل من الماء و مل من محلول حمض الأسيتيك (~300 غ/ل) TS. يمزج المحلولان، يتركان ليبردا إلى درجة حرارة الغرفة، وتنزع بالترشيح أية مواد صلبة تنفصل.

الماء، الخالي من ثُنائي أكسيد الكربون Water, carbon-dioxide-free, R. الماء الذي تم غليه بعنف لعدة دقائق والمحمي من الغلاف الجوي أثناء التبريد والتخزين.

برتقالية الزايلينول Xylenol orange R.

[3*H*-2,1-Benzoxathiol-3-ylidene bis [(6-hydroxy-5-methyl-*m*-phenylene) ,methylenenitrilo]] tetraacetic acid, *S*,*S*-dioxide,$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$.

الوصف. مسحوق بلون برتقالي.

الذوبانية. ذواب في الماء وفي محلول الإيثانول (~750 غ/ل) TS.

مزيج مشعر برتقالية الزايلينول Xylenol orange indicator mixture R.

الإجراء. يمزج 0.1 غ من برتقالية الزايلينول R مع 10غ من نترات البوتاسيوم R.

خلاصة الخَميرة، الذَوابة بالماء، Yeast extract, water-soluble, R. (SRIP، 1963، الصفحة 215)**.**

المحلول المعياري الخزين الأصفر Yellow stock standard TS.

الإجراء. يضاف إلى 9.5 مل من محلول لون الكوبالت TS، 1.9 مل من محلول لون النحاس TS، 10.7 مل من محلول لون ثُنائي الكرومات TS، 4.0 مل من محلول لون الحديد TS، يخفف إلى 100.0 مل بمحلول حمض السلفوريك (~10 غ/ل) TS، ويمزج.

الزنك Zinc R. Zn (SRIP، 1963، الصفحة 216)**؛** مسحوق محبب، أو غُبار**.**

الزنك، المُحبب Zinc AsR, granulated. الزنك المُحبب R الذي يلبـي الاختبارات التالية:

حد الأرسينيك (الزرنيخ) limit of arsenic. يضاف 10 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك القصديري stannated hydrochloric acid (~250 غ/ل) AsTS إلى 50 مل من الماء، ويطبق الاختبار العام لأجل الأرسينيك؛ يستعمل 10 غ من الزنك المُحبب R ويترك التفاعل ليستمر مدة 1 ساعة؛ لا تنتج أية لطخة مرئية.

/الاختبار لأجل /التحسس test for sensitivity. يعاد الاختبار لأجل الأرسينيك مع إضافة 0.1 مل من محلول الأرسينيك المُخفف AsTS؛ تنتج لُطخة بلون أصفر، خفيف، ولكن مميز.

أسينات الزنك Zinc acetate R. $C_4H_6O_4Zn,2H_2O$ (SRIP، 1963، الصفحة 216)**.**